This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

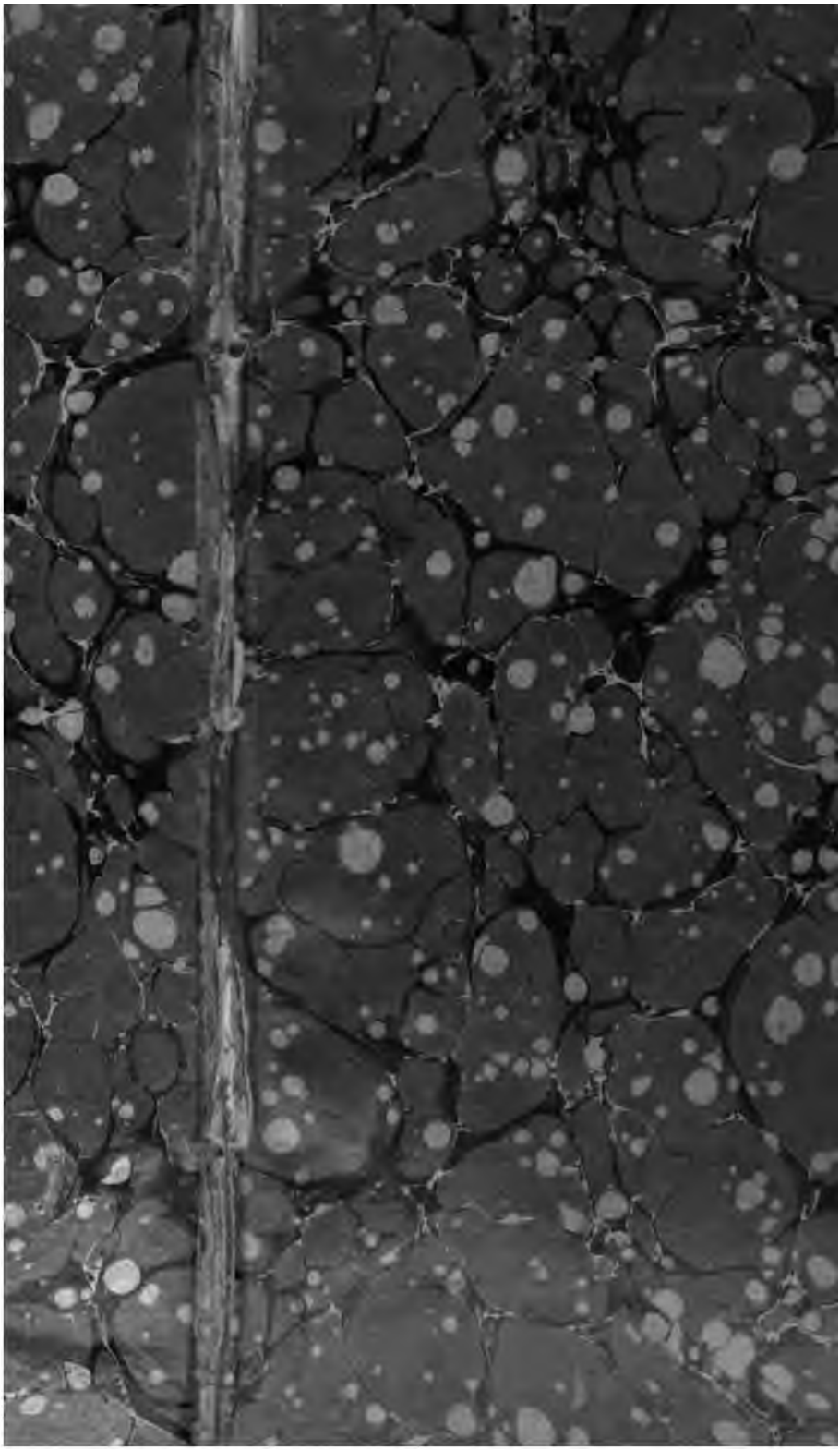
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

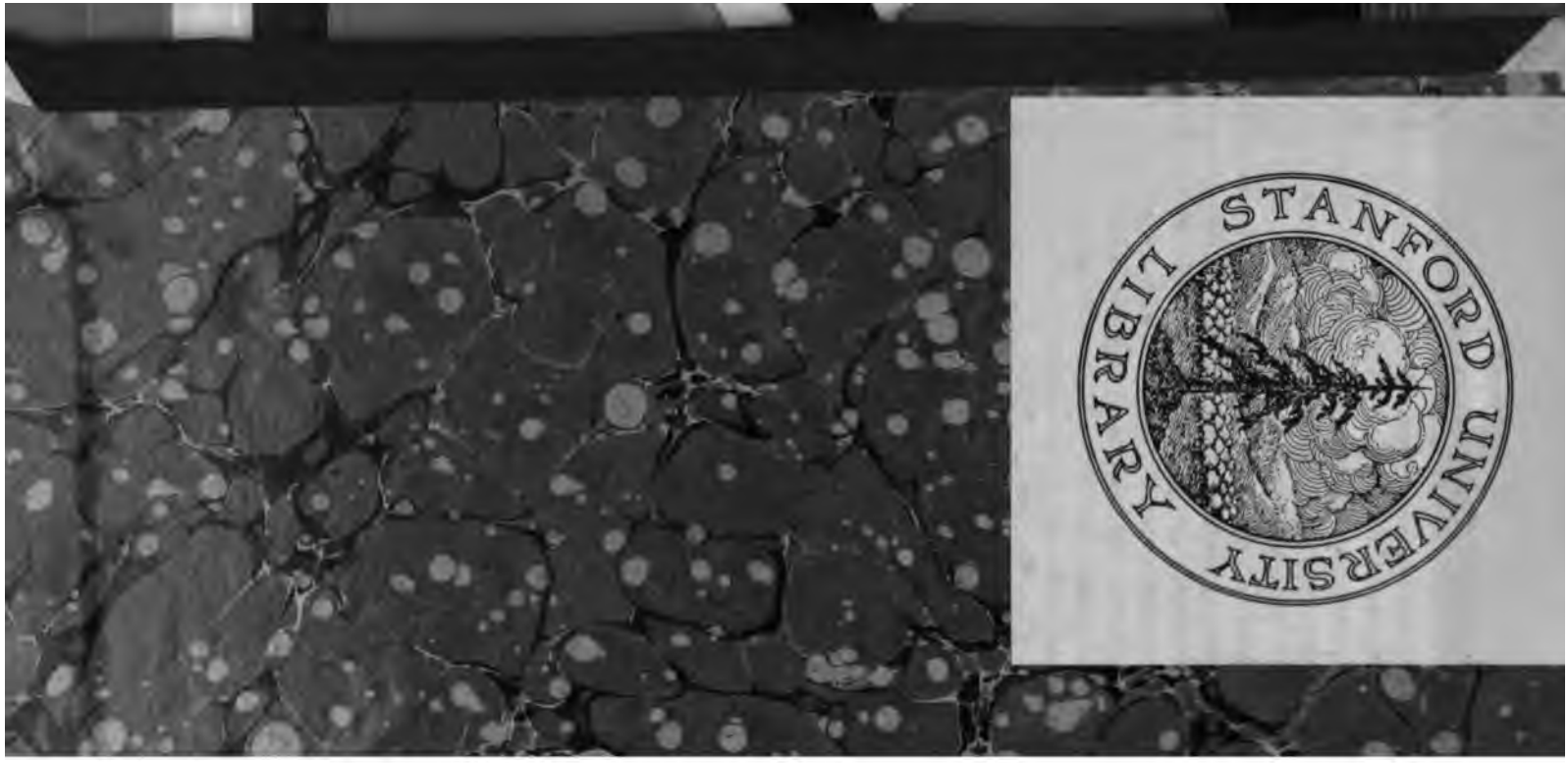
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

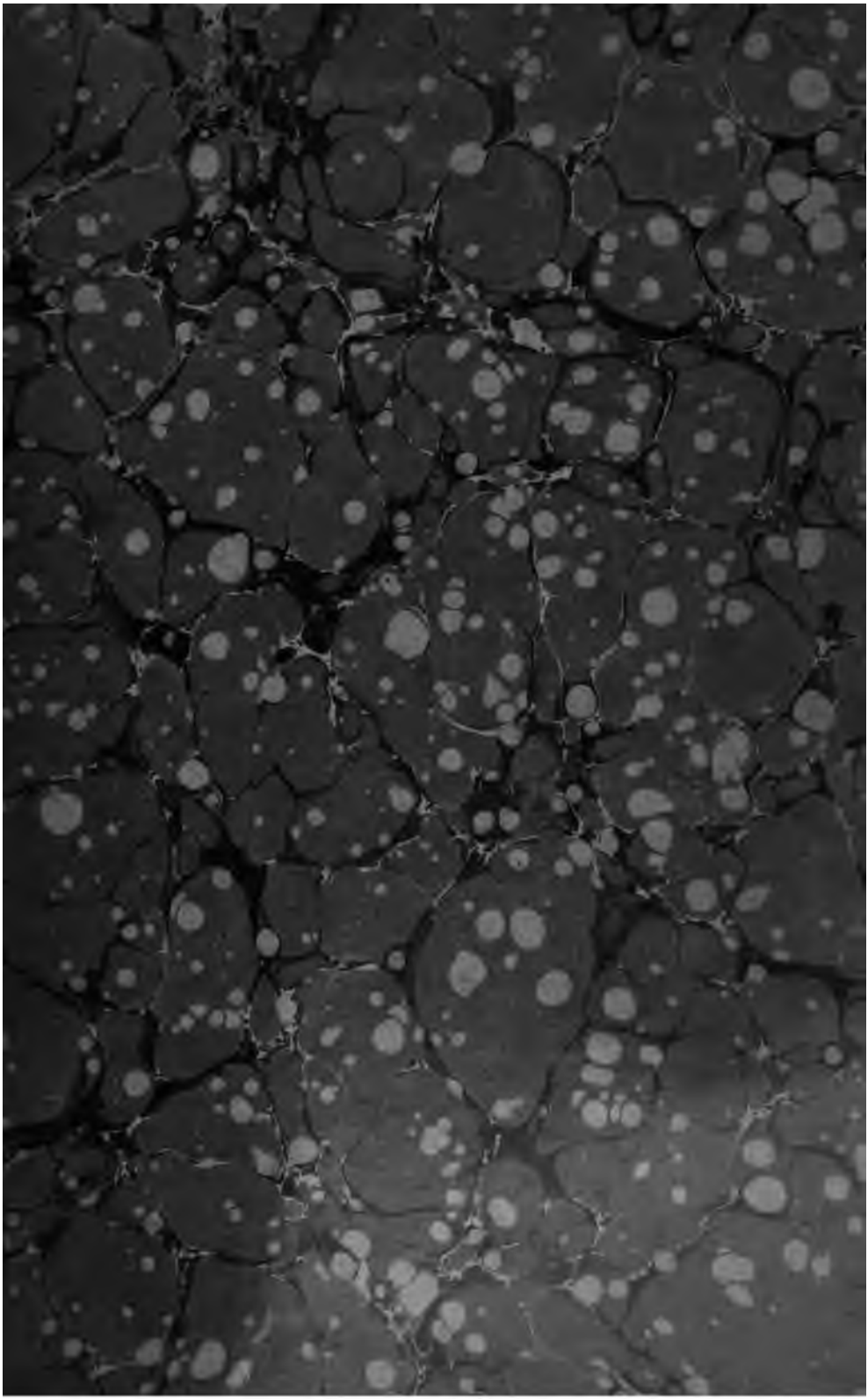
Über Google Buchsuche

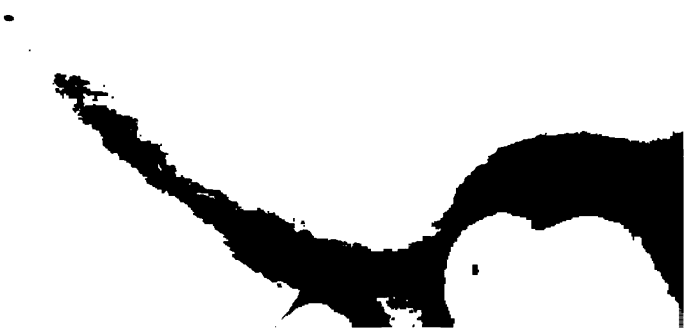
Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

STANFORD UNIVERSITY
LIBRARY




STANFORD UNIVERSITY
LIBRARY





002. № 9.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 9. HEFT 1.

DER GANZEN REIHE 314. BANDES 1. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND HERAUSGEGEBEN VON

M. PLANCK

UND

PAUL DRUDE.

LEIPZIG, 1902.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

...stellungen auf die „Annalen" werden von allen Buchhandlungen, von den ...tätern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den ...

Inhalt.

		Seite
1.	G. Quincke. III. Die Oberflächenspannung an der Grenze von Alkohol mit wässerigen Salzlösungen. Bildung von Zellen, Sphärokrystallen und Krystallen	1
3.	H. Reissner. Anwendungen der Statik und Dynamik monocyklischer Systeme auf die Elasticitätstheorie	44
3.	M. Thiesen. Ueber die specifische Wärme des Wasserdampfes	80
4.	W. Voigt. Ueber Pyro- und Piezomagnetismus der Krystalle	94
5.	W. Voigt. Elektronenhypothese und Theorie des Magnetismus	115
6.	Eugen Klupathy. Zur Theorie des Wehnelt-Unterbrechers	147
7.	Emil Bose. Ueber die Natur der Elektricitätsleitung in elektrolytischen Glühkörpern	164
8.	A. Pflüger. Ueber die Farbenempfindlichkeit des Auges	185
9.	Peter Lebedew. Vacuumthermoelemente als Strahlungsmesser	209
10.	K. v. Wesendonck. Bemerkungen zu einer Arbeit: „Ueber den Einfluss eines dielektrischen Körpers zwischen den Kugeln eines Spinteriometers auf die Funkenlänge"	214
11.	F. Pockels. Nachtrag zur Abhandlung „Ueber die Aenderung des optischen Verhaltens verschiedener Gläser durch elastische Deformation"	220
12.	A. Schmauss. Aufnahme negativer Elektricität aus der Luft durch fallende Wassertropfen	224
13.	P. Grützner. Ueber das Mundbarometer	238
14.	W. Bittorf. Bemerkungen zum Aufsatze der Herren Nernst und Riesenfeld: „Ueber elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel	243
15.	Hans Lehmann. Bemerkungen zu meinem Aufsatz: „Photographie der ultraroten Spectren der Erdalkalimetalle"	246
16.	E. Lecher. Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. R. Hoppe: „Unipolare Induction"	248

Manuscripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude**, zu senden. Seine Adresse ist **Giessen**, Nahrungsberg 8.

Es wird gebeten, die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderseitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE.

BAND 9.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 9.

DER GANZEN REIHE 314. BAND.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT FÜNF FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1902.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google
Original from
UNIVERSITY OF MICHIGAN

Inhalt.

Vierte Folge. Band 9.

Neuntes Heft.

Seite

1. G. Quincke. III. Die Oberflächenspannung an der Grenze von Alkohol mit wässerigen Salzlösungen. Bildung von Zellen, Sphärokrystallen und Krystallen 1
2. H. Reissner. Anwendungen der Statik und Dynamik monocyklischer Systeme auf die Elasticitätstheorie 44
3. M. Thiesen. Ueber die specifische Wärme des Wasserdampfes 80
4. W. Voigt. Ueber Pyro- und Piezomagnetismus der Krystalle 94
5. W. Voigt. Elektronenhypothese und Theorie des Magnetismus 115
6. Eugen Klupathy. Zur Theorie des Wehneltunterbrechers . 147
7. Emil Bose. Ueber die Natur der Elektricitätsleitung in elektrolytischen Glühkörpern 164
8. A. Pflüger. Ueber die Farbenempfindlichkeit des Auges . . 185
9. Peter Lebedew. Vacuumthermoelemente als Strahlungsmesser 209
10. K. v. Wesendonck. Bemerkungen zu einer Arbeit: „Ueber den Einfluss eines dielektrischen Körpers zwischen den Kugeln eines Spinterometers auf die Funkenlänge“ 214
11. F. Pockels. Nachtrag zur Abhandlung „Ueber die Aenderung des optischen Verhaltens verschiedener Gläser durch elastische Deformation“ 220
12. A. Schmauss. Aufnahme negativer Elektricität aus der Luft durch fallende Wassertropfen 224
13. P. Grützner. Ueber das Mundbarometer 238
14. W. Hittorf. Bemerkungen zum Aufsatze der Herren Nernst und Riesenfeld: „Ueber elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel 243
15. Hans Lehmann. Bemerkungen zu meinem Aufsatz: „Photographie der ultraroten Spectren der Erdalkalimetalle“ . . . 246
16. E. Lecher. Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. E. Hoppe: „Unipolare Induction“ 248

Ausgegeben am 12. August 1902.

Zehntes Heft.

1. G. Tammann. Das Zustandsdiagramm des Phenols. 249
2. L. Austin und H. Starke. Ueber die Reflexion der Kathodenstrahlen und eine damit verbundene neue Erscheinung secundärer Emission 271

16 apr 03 Berlin

67507

Seite

3. P. Drude. Zur Construction von Teslatransformatoren. Schwingungsdauer und Selbstinduction von Drahtspulen 293
4. Joh. Mathieu. Ueber die Capillarität der Lösungen . . . 340
5. W. Voigt. Beiträge zur Aufklärung der Eigenschaften pleochroitischer Krystalle 367
6. A. Einstein. Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik 417
7. F. v. Lerch. Oberflächenspannung und Doppelschichte an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel 434
8. Ernst Lecher. Beeinflussung des elektrischen Funkens durch Elektrisirung 442
9. Mathias Cantor. Ueber den Einfluss von Becquerelstrahlen und elektrostatischen Feldern auf die Funkenentladung . . . 452
10. H. Diesselhorst. Ueber ballistische Galvanometer mit beweglicher Spule 458
11. A. Brand. Ueber die elektromotorische Kraft des Ozons . . 468
12. W. Gallenkamp. Eine neue Bestimmung von Capillaritätsconstanten und Adhäsionsplatten 475
13. A. Slaby. Bemerkung zu einem Aufsatze des Hrn. Braun „Ueber die Erregung stehender elektrischer Drahtwellen durch Condensatoren“ 495
14. A. H. Bucherer. Berichtigung 496

Ausgegeben am 18. September 1902.

Elftes Heft.

1. J. Zenneck. Ueber inductiven magnetischen Widerstand . . 497
2. Herbert Hausrath. Eine Differentialmethode zur Bestimmung kleiner Gefrierpunktsdepressionen 522
3. F. A. Schulze. Ueber das Verhalten einiger Legirungen zum Gesetz von Wiedemann und Franz 555
4. P. Drude. Zur Construction von Teslatransformatoren. Schwingungsdauer und Selbstinduction von Drahtspulen 590
5. P. Drude. Resonanzmethode zur Bestimmung der Periode der oscillatorischen Condensatorentladung 611
6. Max Planck. Ueber die von einem elliptisch schwingenden Ion emittirte und absorbirte Energie 619
7. Max Planck. Ueber die Verteilung der Energie zwischen Aether und Materie 629
8. P. Lenard. Ueber die Elektricitätsleitung in Flammen . . . 642
9. H. Wommelsdorf. Die Condensatormaschine. Eine neue Anordnung zur Erregung von Influenzelektricität 651
10. W. Wien. Ueber die Natur der positiven Elektronen . . . 660
11. Clemens Schaefer. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Elasticität der Elemente 665

Seite

12. Louis Lownds. Ueber das Verhalten des krystallinischen Wismuts im Magnetfeld 677
13. Ludwig Matthiessen. Ueber die Bedingungsgleichungen der aplanatischen Brechung von Strahlenbündeln in beliebigen krummen Oberflächen 691
14. G. C. Schmidt. Ueber die chemischen Wirkungen der Canalstrahlen 703
15. H. Diesselhorst. Zur ballistischen Methode der Messung von Elektricitätsmengen 712
16. Th. Erhard. Eine Fehlerquelle bei magnetometrischen Messungen 724
17. O. Lehmann. Berichtigung 727

Ausgegeben am 21. October 1902.

Zwölftes Heft.

1. August Hagenbach. Ueber das Lithiumspectrum 729
2. H. Konen. Ein Beitrag zur Kenntnis spectroskopischer Methoden 742
3. E. Warburg. Ueber die Bildung des Ozons bei der Spitzenentladung in Sauerstoff 781
4. G. Quincke. IV. Die Oberflächenspannung an der Grenze wässeriger Colloidlösungen von verschiedener Concentration . . 793
5. Karl Scheel. Die Wärmeausdehnung des Quarzes in Richtung der Hauptaxe 837
6. Franz Streintz. Ueber die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern 854
7. Alfred Färber. Ueber das Zeeman-Phänomen 886
8. L. Zehnder. Zur Demonstration elektrischer Schwingungen . 899
9. W. Schmidt. Bestimmung der Dielektricitätsconstanten von Krystallen mit elektrischen Wellen 919
10. H. du Bois. Ueber störungsfreie Differentialmagnetometer . . 938
11. Theodor Wulf. Beiträge zur Kenntnis der lichtelektrischen Wirkung 946
12. Hans Lehmann. Zur Demonstration der Fluorescenz . . . 964
13. Felix M. Exner. Ueber den Gleichgewichtszustand eines schweren Gases 967

Ausgegeben am 12. November 1902.

Dreizehntes Heft.

1. G. Quincke. Die Oberflächenspannung an der Grenze wässeriger Colloidlösungen von verschiedener Concentration . . . 969
2. H. v. Steinwehr. Ueber den angeblichen Umwandlungspunkt des Cadmiumsulfat-Hydrats $CdSO_4$, $^8/_3 H_2O$ 1046
3. Rudolf Schenck. Ueber die Natur der flüssigen Krystalle . 1053

Seite

4. Emil Bose. Bemerkungen über Gasentladungen an elektrolytischen Glühkörpern im Vacuum, sowie Beobachtungen über Kathodenstrahlemission von Metalloid- und Elektrolytkathoden 1061
5. D. A. Goldhammer. Ueber die Theorie des Flüssigkeitsunterbrechers 1070
6. Hj. Tallqvist. Ueber die oscillatorische Entladung eines Condensators bei grösserem Werte des Widerstandes des Stromkreises 1083
7. L. Graetz. Ueber eigentümliche Strahlungserscheinungen . 1100
8. F. A. Schulze. Die Schwingungsdauer und Dämpfung asymmetrischer Schwingungen 1111
9. Clemens Schaefer. Ueber die Elasticitätszahlen einiger Stoffe mit niedrigem Schmelzpunkt 1124
10. G. Bakker. Die innere Verdampfungswärme einer Flüssigkeit 1128
11. K. v. Wesendonck. Ueber die Ungleichung von Clausius und die sogenannten dauernden Aenderungen 1133
12. A. Korn und K. Stoeckl. Studien zur Theorie der Lichterscheinungen 1138
13. K. T. Fischer und H. Alt. Siedepunkt, Gefrierpunkt und Dampfspannung des reinen Stickstoffs bei niedrigen Drucken 1149
14. Alf Sinding-Larsen. Schichtbildung in Lösungen. Pseudomolecülverbindungen 1186
15. Fr. Klingelfuss. Untersuchungen an Inductorien an Hand der Funkenentladungen bis zu 100 cm Funkenlänge in Luft von Atmosphärendruck 1198
16. A. Wüllner und Max Wien. Ueber die Elektrostriction des Glases 1217
17. Leo Grunmach. Neue, nach der Capillarwellenmethode ausgeführte Bestimmungen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten 1261
18. E. Warburg. Ueber spontane Desozonisirung 1286
19. W. Feussner. Ueber Stromverzweigung in netzförmigen Leitern 1304
20. Hans Lehmann. Photographie des ultraroten Eisenspectrums 1330
21. F. Braun. Entgegnung auf die Bemerkung des Hrn. Slaby 1334

Ausgegeben am 11. December 1902.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I. Drude.
„ II. Hagenbach, Figg. 1—4.
„ III. Konen, Figg. 1 u. 2.
„ IV u. V. Fischer und Alt.

1902. № 9.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 9.

1.

III. Die Oberflächenspannung an der Grenze von Alkohol mit wässerigen Salzlösungen. Bildung von Zellen, Sphärokrystallen und Krystallen; von G. Quincke.[1])

§ 44. *Frühere Versuche.* Schon Frankenheim[2]) hat gefunden, dass eine wässerige Lösung von Aluminiumsulfat (Alaun?)

1) G. Quincke, Fortsetzung von Ann. d. Phys. 7. p. 57—96, 631 bis 682, 701—744. 1902.

Zu der Literatur über Metallsalzvegetationen (§ 24) möchte ich noch nachtragen, dass schon Glauber 1648 aus festem Eisenchlorid und Kalisilicatlösung einen „Eisenbaum" erhalten hat (vgl. Kopp, Geschichte der Chemie 4. p. 149).

Ferner habe ich leider versäumt, die Untersuchungen von A. Righi zu erwähnen (Mem. d. Acc. di Bologna (4) 1. p. 115. 1879; Fortschritte der Physik 37. p. 1069. 1881), welcher in Wasserglaslösung an den Aesten der strauchartigen Gebilde von Kobaltchlorid oder Nitrat Röhren mit Anschwellungen beobachtet hat und an den Enden der Aeste von Zinkchlorid kugelförmige Anhängsel. Mit Salzen von Uran, Nickel, Kupfer, Eisen wurden ähnliche Vegetationen erhalten. Dieselben werden „mit der Wirkung physikalischer Kräfte, Löslichkeit der Krystalle, Osmose etc." erklärt, ohne auf Oberflächenspannung Rücksicht zu nehmen.

Das Gleiche gilt von den interessanten Untersuchungen von W. Biedermann, die mir erst nach Drucklegung der drei ersten Abschnitte meiner Arbeit durch die Güte des Hrn. Verfassers bekannt geworden sind. Die von Hrn. W. Biedermann (in M. Verworn, Zeitschr. f. allg. Physiologie 1. p. 154—208. Taf. III—V, Fig. 1—20) beschriebenen Sphärite aus Lösungen von $CaCl_2$ und Na_2CO_3, ohne und mit Zusatz von Na_3PO_4 und deren Umwandlung in Kalkspathromboeder sind in schöner Uebereinstimmung mit den Resultaten meiner eigenen Untersuchungen und erklären sich ebenfalls durch die von mir gegebene Theorie der flüssigen Niederschläge mit Oberflächenspannung. Diese Theorie erklärt auch die ähnlichen Erscheinungen, welche Hr. W. Biedermann bei Entstehung der Molluskenschalen beobachtet hat (Jenaische Zeitschr. f. Naturwissenschaft 36. p. 1—164. Taf. I—VI. 1901), wenn man den Einfluss der organischen Substanzen, besonders des Eiweiss, auf die Abscheidung und Erstarrung der ölartigen Schaumwände von Kalkcarbonat berücksichtigt. Ich werde auf diesen Einfluss später noch ausführlicher eingehen (25. April 1902).

2) M. L. Frankenheim, Pogg. Ann. 111. p. 6. 1860.

bei Zusatz von Alkohol trübe wird, indem kleine Kügelchen zu Boden sinken und sich dort in reguläre Octaeder verwandeln. Aehnliche Erscheinungen zeigten Lösungen von Na_2SO_4, $MgSO_4$, $MnSO_4$, $MgCr_2O_3$, NH_4Cl und andere leicht lösliche Salze bei Zusatz von Alkohol.

Später haben Traube und Neuberg[1]) ähnliche Erscheinungen beobachtet und die Zusammensetzung der oberen und unteren Schicht bestimmt, welche eine wässerige Lösung von Ammoniumsulfat nach Zusatz von Alkohol bildete. Wurde zu derselben wässerigen Salzlösung mit der Concentration 0,340 Alkohol in steigenden Mengen zugesetzt, so nahmen Salzgehalt der oberen und Alkoholgehalt der unteren Schicht ab, Salzgehalt der unteren und Alkoholgehalt der oberen Schicht zu. Beide Schichten enthalten alle drei Stoffe, Salz, Wasser und Alkohol, aber in verschiedener Menge.

Es ist anzunehmen, dass die beiden Flüssigkeiten *U* und *O* oder *A* und *B*, welche bei Zusatz von Alkohol aus anderen wässerigen Salzlösungen entstehen, ebenfalls Salz, Wasser und Alkohol in verschiedener Menge enthalten. Die Grenzfläche der beiden Schichten *U* und *O*, oder *A* und *B* zeigt eine merkliche Oberflächenspannung. Ich werde, wie früher, um auf diese Oberflächenspannung hinzuweisen, öfter eine wässerige oder alkoholische Flüssigkeit *A* oder *B* ölartig nennen, wenn sie an der Grenze mit der umgebenden Flüssigkeit *B* oder *A* eine Oberflächenspannung hat.

§ 45. *Oberflächenspannung an der Grenze von Aether und Wasser.* Lässt man in der oben § 26 beschriebenen Weise Wasser aus der 0,6 mm weiten Oeffnung eines gerade abgeschnittenen Hebers in einen mit Wasser gefüllten Glastrog von $10 \times 10 \times 1$ cm einfliessen, so bilden sich an der Hebermündung Tropfen, welche abfallen, und unter dem Einfluss der Oberflächenspannung an der Grenze von Wasser und Aether Kugelgestalt annehmen. Die Tropfen fliessen am Boden des Glastroges zu einem grossen flachen Tropfen zusammen. Der verticale Abstand *a* von Kuppe und Bauch des flachen Tropfens wurde mit einem Kathetometermikroskop gemessen

1) J. Traube u. O. Neuberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 508. 1887.

und daraus die Oberflächenspannung α_{12} an der Grenze von Wasser und Aether berechnet mit der Gleichung

$$(1) \qquad \alpha_{12} = a^2 \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2},$$

wenn σ_1 und σ_2 die specifischen Gewichte von Wasser und Aether bedeuten.

Es war bei 14,2°	$\sigma_1 = 0{,}9993$		$\sigma_2 = 0{,}7214$
zur Zeit	0 Min.	10 Min.	200 Min.
	$a = 2{,}71$ mm	2,60 mm	2,47 mm
	$\alpha_{12} = 1{,}01$	0,93	$0{,}84 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$

Hr. Timberg hat im hiesigen physikalischen Institut für Aether vom specifischen Gewicht 0,736 bei 20° gefunden

die Oberflächenspannung der frischen Grenzfläche Aether—Luft . . . $\alpha_2 = 1{,}740 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$

die Oberflächenspannung der frischen Grenzfläche Aether—Wasser . . $\alpha_{12} = 1{,}255$.

Aus der Höhe einer flachen Luftblase in wasserhaltigem Aether ($\sigma_2 = 0{,}7986$) fand ich

$$a = 2{,}298 \text{ mm} \qquad \alpha_2 = 2{,}108 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}.$$

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Oberflächenspannung der gemeinsamen Grenze von Wasser und Aether in 3 Stunden um mehr als 20 Proc. abnimmt, indem das Wasser Aether, und der Aether Wasser auflöst. Nach Klobbie[1]) enthält das wasserreiche Gemisch *A* 6,41 Proc., das ätherreiche Gemisch *B* 98,80 Proc. wasserfreien Aethers.

§ 46. *Oberflächenspannung an der Grenze von Alkohol und Wasser. Hebermethode.* In einem Trog aus zusammengeschmolzenen Spiegelglasplatten von 10 × 10 × 1 cm wurden gleich hohe Schichten Alkohol mit

dem specifischen Gewicht	0,981	0,943	0,906	0,856	0,812
und dem Procentgehalt	15	45	63	83	96

an wasserfreiem Alkohol übereinander gelagert mit einem horizontalen Kork am unteren Ende eines Glasstabes, an welchem die Flüssigkeit langsam herabfloss. In ein kleines

1) E. A. Klobbie, Zeitschr. f. phys. Chem. 24. p. 618. 1897.

Becherglas von $2 \times 1{,}5$ cm wurden zwei heberförmige Glasfäden eingehängt, deren gerade abgeschnittene Enden von 0,5 und 0,1 mm Durchmesser 5 mm tiefer lagen, als der Boden des Becherglases. Die Heber waren am oberen Rande des Becherglases mit einem Tropfen Colophoniumkitt befestigt und füllten sich von selbst, wenn Wasser oder wässerige Salzlösung in das Becherglas gegossen wurde, ohne dass die Flüssigkeit aus dem Heber ausfloss.

Wurde auf den Glastrog ein dünner Glasstreifen gelegt und auf diesen das Becherglas mit den Hebern gesetzt, so lagen die Heberöffnungen im Alkohol und die Flüssigkeit floss zu beiden Seiten des Glasstreifens unter gleichem hydrostatischen Druck in zwei dünnen Strahlen in den Alkohol ein. Man konnte nach Belieben die Flüssigkeit auch nur aus einer Heberöffnung ausfliessen lassen, sobald die andere in der Luft lag.

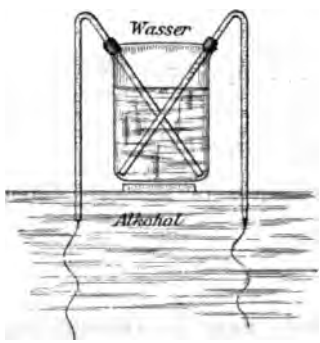


Fig. 64.

Wasser gab zwei wellenförmige oder schraubenförmige Strahlen (Fig. 64), die 3 cm unter der Heberöffnung in Tropfen zerfielen und sich auflösten. Der Abstand der benachbarten Wellenberge eines Strahles nahm nach unten ab. Gewöhnlich waren drei Wellen sichtbar, mit einem mittleren Abstand der Wellenberge von 8,6 mm bei dem dickeren, und 6,4 mm bei dem dünneren Strahl.

Ich schliesse daraus noch Analogie mit den Erscheinungen der Metallsalzvegetationen (§ 22—24), dass an der Grenze von Wasser und Alkohol eine Oberflächenspannung herrscht, die unmittelbar nach der Berührung beider Flüssigkeiten am grössten ist, und mit der Zeit abnimmt, da Alkohol von Wasser und Wasser von Alkohol aufgenommen und aufgelöst wird. Je schneller das Wasser einfliesst oder erneuert wird, um so mehr wird es sich wie frisches Wasser mit grösster Oberflächenspannung an der Grenze mit Alkohol verhalten. Die Oberfläche des einfliessenden Strahles wird an den Stellen stärkerer Oberflächenspannung stärker zusammengezogen oder

concav werden. Mischen sich zufällig an einer Seite des Strahles Alkohol und Wasser (durch Diffusion) langsamer miteinander, so wird der Strahl an dieser Stelle concav, und bildet eine Schrauben- oder Wellenlinie, indem sich der Vorgang periodisch wiederholt. Der Einfluss der Oberflächenspannung muss um so mehr hervortreten, je grösser die Oberfläche im Verhältnis zur Masse des einfliessenden Strahles ist. In Uebereinstimmung hiermit krümmen sich dünne Wasserstrahlen in Alkohol unter sonst gleichen Bedingungen stärker, als dickere.

§ 47. *Oberflächenspannung an der Grenze von Alkohol mit wässerigen Salzlösungen. Hebermethode.* Aus einer Heberöffnung von 0,6 mm liess ich verschiedene wässerige Salzlösungen in den Glastrog von $10 \times 10 \times 1$ cm einfliessen, der mit 96 proc. Alkohol oder mit fünf übereinander geschichteten Lagen Alkohol verschiedener Concentration mit den specifischen Gewichten 0,976, 0,953, 0,906 und 0,813 gefüllt war. Die oberste Schicht werde ich Flüssigkeit 1, die unterste Flüssigkeit 5 nennen.

Concentrirte *Zinksulfatlösung* (1,451) gab in 96 proc. Alkohol kugelförmige Tropfen unter der Heberöffnung, wie bei dem Einfliessen von Wasser in Aether (§ 45). Wurde der $ZnSO_4$-Lösung allmählich immer mehr Wasser zugesetzt, so fielen aus der Heberöffnung nicht mehr kugelförmige Tropfen, sondern ein Strahl mit Wellenlinien oder Schraubenlinien und mit Wirbeln am unteren Ende. Die Oberflächenspannung an der Grenze von wässeriger Salzlösung und Alkohol wurde kleiner mit abnehmender Concentration der Salzlösung, um so mehr, je langsamer neues Salz in dem Strahl der Grenze zugeführt wurde.

Auch in dem Glastrog mit fünf Schichten Alkohol übereinander fielen in den obersten Schichten Tropfen oder wellenförmige Strahlen mit Wirbeln am unteren Ende. Die Wirbel bildeten die von Tomlinson[1]) und von J. J. Thomson und Newall[2]) beschriebenen Verzweigungen und wurden schon 2 cm über der Bodenfläche des Glastroges reflectirt, sodass an dieser Stelle Wirbel und Schlieren mehrere Millimeter hoch

1) Ch. Tomlinson, Phil. Mag. (4) 28. p. 360. Taf. VI. 1864.

2) J. J. Thomson u. H. F. Newall, Proc. Roy. Soc. 39. p. 429. 1885.

gehoben wurden und mit derselben Periode pulsirten, mit der die Tropfen sich von der Heberöffnung lösten.

In wässerigem Alkohol vom specifischen Gewicht 0,953 bildete die concentrirte $ZnSO_4$-Lösung (1,451) einen Strahl mit Schraubenwindungen von 10—15 mm Ganghöhe. Die Oberflächenspannung war also an der Grenze mit Alkohol um so grösser, je concentrirter der Alkohol war.

Ebenso bildete wässerige $Zn\text{-}SO_4$-Lösung vom specifischen Gewicht 1,30 in absolutem und in 96 proc. Alkohol einen Strahl mit Schraubenwindungen, also schwacher Grenzflächenspannung gegen Alkohol.

Nach einiger Zeit entstanden an der Grenze der Flüssigkeiten 2 und 3, des Alkohols von 0,813 und 0,862, zahlreiche Büschel feinster doppeltbrechender Krystallnadeln, die von einem Punkte nach allen Richtungen radial ausgingen. Zuweilen war das Centrum des Büschels von einem kleinen Kreis oder einer runden Linse oder Blase umgeben (Fig. 65, *a*).

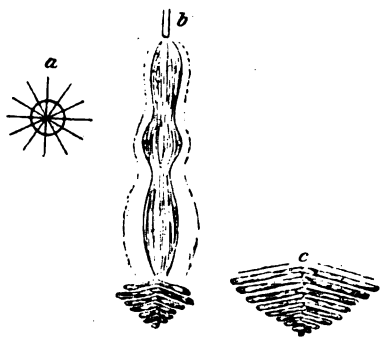


Fig. 65.

Einige Zeit nach Entfernung des Hebers zeigten sich an Stelle des Strahles eine 5 mm dicke verticale Schliere mit Anschwellungen und Einschnürungen (Fig. 65, *b*) und fächerförmigen Schichten am unteren Ende, deren Zahl, Breite und Abstand mit der Zeit zunahm. Nach 5 Stunden lagen zehn Schlierenschichten von 21 mm Höhe in gleichen Abständen übereinander. Die oberste Schicht hatte 42 mm Breite (Fig. 65, *c*). In der obersten Schicht des Glastroges schwebten zahlreiche Schaummassen, von Millimeter grossen Luftblasen getragen, die sich an der Grenze von Salzlösung und Alkohol als kleine Luftblasen abgeschieden und zu grösseren Blasen vereinigt hatten. Im Innern der Zinksulfatkrystalle, welche sich in concentrirtem Alkohol abgeschieden hatten, waren vielfach Hohlräume sichtbar, von ähnlicher Form wie die Zellen von Cu_2FeCy_6 (§ 25), Röhren mit Anschwellungen oder kugel-

förmige Hohlräume, in die eine längere Röhre zerfallen war. Sie sind wie dort die erstarrte Oberfläche einer Flüssigkeit mit Grenzflächenspannung gegen die Umgebung.

Concentrirte Lösung von *Magnesiumsulfat* (1,275) bildete unter der Heberöffnung in 96 proc. Alkohol kugelförmige Tropfen, später aneinander hängende Tropfen, von einer dünnen Haut fester Krystalle bekleidet oder eine Röhre mit Anschwellungen und runder Kuppe (Fig. 66). In der Oberfläche der eben entstehenden Tropfen waren feste Krystallmassen, im Innern der Tropfen Schlieren und heftige Wirbelbewegungen sichtbar.

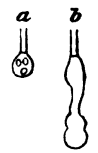


Fig. 66.

Im Wasser am Boden des Glastroges sammelten sich von festen dünnen Krystallwänden eingehüllte Flüssigkeitsmassen an oder Schläuche mit birnförmigen Enden, ähnlich den Schaumzellen der Sphärokrystalle von $CaCO_3$ (§ 37—41). Die Flüssigkeit im Innern dieser Schläuche enthielt Wasser, Salz und Alkohol, da beim Auflösen der Krystallwände Ausbreitungswirbel auftraten und Salzlösung in dem umgebenden Wasser teils untersank, teils aufstieg.

Concentrirte Lösung von *Ammoniumsulfat* (1,232) bildete in dem 96 proc. Alkohol unter der Heberöffnung einen kugelförmigen Tropfen, mit einer dünnen Haut von festen zusammenhängenden Krystallmassen bedeckt, aus der radiale Krystalle nach allen Richtungen herauswuchsen. Das äusserste Ende der Krystalle verlängerte sich dabei langsam. Diese radialen Krystalle waren bald breiter, bald schmaler und liessen in ihrer Gestalt (Fig. 67, *a*, *b*) noch die Anschwellungen und Einschnürungen der Strahlen von wässeriger Salzlösung erkennen, aus denen sie entstanden waren. Diese Strahlen hatten vor der Krystallisation unter dem Einfluss der Grenzflächenspannung von wässeriger Salzlösung und Alkohol diese Anschwellungen und Einschnürungen gebildet.

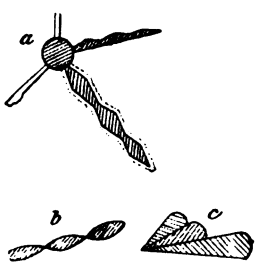


Fig. 67.

Zuweilen bilden sich um den kugelförmigen Tropfen radial angeordnete Fächer (Fig. 67, *c*) mit geringer Doppelbrechung,

die also im Innern noch Flüssigkeit enthalten und aussen mit festen doppeltbrechenden Massen umhüllt sind.

Concentrirte *Kupfersulfatlösung* (1,183) floss in 96 proc. Alkohol aus der Heberöffnung von 0,6 mm Durchmesser in einem geraden Strahl aus, der 10 mm tiefer nur noch 0,2 mm dick war, und dann für eine weitere Fallhöhe von 60—80 mm seine Dicke nicht mehr veränderte oder sogar ein wenig vergrösserte, indem er von aussen Alkohol durch Diffusion aufnahm.

Am Boden des Glastroges sammelten sich, wie bei $MgSO_4$-Lösung, hohle Röhren mit birnförmigen Enden und dünnen festen Wandungen an, von ähnlicher Gestalt wie die Röhren und birnförmigen Schaumzellen der Sphärokrystalle von $CaCO_3$ (§ 37—41).

Bei geeigneter Geschwindigkeit und Dicke des einfliessenden Strahles entstanden auch Wirbel am unteren Ende desselben, die am Boden des Glastroges als nach oben offene Kegel reflectirt wurden, oder fächerartige Schichten von 6 mm Dicke bildeten, ähnlich wie Fig. 65, *c*.

An der Heberöffnung entstanden Röhren mit Anschwellungen und runden Kuppen unter dem Einfluss der Grenzflächenspannung von Salzlösung und Alkohol, deren Inhalt zu doppeltbrechenden Massen erstarrte. Die Form dieser Massen liess noch in etwas veränderter Gestalt die Form der Röhren erkennen, aus denen sie erstarrt waren.

Tropfte die $CuSO_4$-Lösung aus einem sehr dünnen Rohr, so bildeten sich kugelförmige Tropfen, die am Boden des Glastroges zu einem Haufen kugelförmiger Blasen zusammenschmolzen. Mit einer flachen Schaufel herausgehoben, zeigten viele Brocken dieser Massen unter einem Deckglas bei starker Vergrösserung verzweigte Röhren mit Anschwellungen und Schaumzellen mit Wänden von 0,0005—0,001 mm Dicke, ähnlich wie eingetrocknete Kieselsäurebrocken (vgl. unten § 70, Fig. 95). Wie bei diesen standen die Röhren parallel oder normal zu den Bruchflächen der Brocken.

Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen traten dünne, oft vielfach verschlungene Schaumwände mit doppeltbrechenden Massen hervor, die noch deutlich die Ablagerung in ursprüng-

lich flüssigen, ölartigen Wänden von eingeschnürten Röhren erkennen liessen, oder dicke Krystallmassen mit kleinen Hohlräumen in Röhren-, Birnen-, oder Kugelform, deren äussere Form die etwas veränderte Gestalt der dickeren Röhren mit Anschwellungen zeigte, aus denen sie sich abgeschieden hatten (Fig. 68, *a*, *b*).

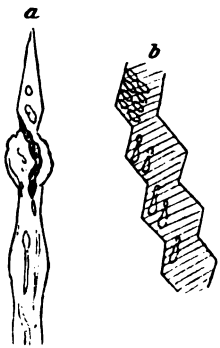


Fig. 68.

Ein Strahl von concentrirter Lösung von *Aluminiumsulfat* (1,296) zerfiel in Alkohol 4 mm unter der Heberöffnung in Tropfen, die erst 4 cm tiefer verschwanden. Die Salzlösung hatte also noch an der Grenze mit 45 proc. Alkohol eine Oberflächenspannung.

Nach einiger Zeit bildeten sich an Stelle des Strahles weissliche Massen, die an der Hebermündung hafteten, mit Anschwellungen und pilzartiger Kuppe, darunter fächerartige Schlieren, wie bei $ZnSO_4$-Lösung (Fig. 65, *b*, *c*), die sich im Laufe von 12 Stunden hoben und verbreiterten. Daneben schwebten kleine Krystallnadeln, auf alten Schaumflächen verteilt und mit Luftblasen durchsetzt, die sich als kleinere Luftblasen an der Grenze von Salzlösung und Alkohol abgeschieden und dann zu grösseren Blasen vereinigt hatten.

Concentrirte und verdünnte Lösung von *Salmiak* gaben unter der Heberöffnung in Alkohol Strahlen mit Schraubenwindungen, hatten also ebenfalls an der Grenze mit Alkohol eine Oberflächenspannung, die mit der Berührungszeit abnahm.

§ 48. *Die Oberflächenspannung α_{12} an der Grenze wässeriger Salzlösungen mit Alkohol von verschiedener Concentration* lässt sich aus dem Gewicht G der abfallenden Tropfen und dem Durchmesser $2r$ der Hebermündung berechnen.

Das Becherglas mit Heber und Salzlösung wurde mit einem Uhrglas bedeckt und gewogen; die Anzahl der Tropfen gezählt, die langsam von der Hebermündung in Alkohol abfielen; das Becherglas wieder gewogen. Der Gewichtsverlust des Becherglases mit der Tropfenzahl n dividirt gab das Gewicht G mg eines Tropfens. Bezeichnet v das Volumen eines Tropfens, $2r$ den äusseren Durchmesser der Hebermündung,

σ_1 und σ_2 das specifische Gewicht der Salzlösung und des Alkohols, so ist

$$2 r \pi . \alpha_{12} = v \sigma_1 - v \sigma_2, \tag{2}$$

$$\alpha_{12} = \frac{G}{2 r \pi} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1}. \tag{3}$$

Statt die Tropfen zu wiegen, kann man auch ihr Volumen messen. Die Salzlösung wird in einem hohlen Glasfaden von 200 × 0,5 mm aufgesogen, der Glasfaden auf eine Millimeterteilung gelegt, und geneigt, sodass das obere Ende auf einem bestimmten Teilstrich liegt und der Flüssigkeitsfaden das untere Ende des Glasfadens berührt. Man liest die Lage der oberen Flüssigkeitskuppe ab, bringt das untere Ende des verticalen Glasfadens unter Alkohol, zählt die Anzahl der abfallenden Tropfen und bestimmt von neuem die Lage der oberen Flüssigkeitskuppe, während das untere Ende des Flüssigkeitsfadens das Ende des Glasfadens berührt. Bezeichnet l die an der Millimeterteilung abgelesene Verkürzung des Flüssigkeitsfadens, $2 r_1$ den Durchmesser des Hohlraumes des Glasfadens, so ist

$$v = \frac{l r_1^2 \pi}{n}$$

und dies in die Gleichung (2) eingesetzt

$$\alpha_{12} = \frac{l r_1^2}{n . 2 r} (\sigma_1 - \sigma_2). \tag{4}$$

Man lässt die Tropfen so lange von dem Heber oder dem verticalen Glasfaden abfallen, bis die Krystallbildung den Umfang der Mündung merklich vergrössert. Wegen dieser Krystallbildung geben diese Messmethoden keine grosse Genauigkeit, aber eine genügende Uebersicht über den Wert der Oberflächenspannung.

Im Folgenden sind die Messungen mit wässerigem Alkohol mit 100, 96 und 81 Proc. wasserfreiem Alkohol zusammengestellt, wenn das Gewicht der abfallenden Tropfen gemessen wurde.

I. Oberflächenspannung mit Tropfengewicht bestimmt.

Wässerige Lösung von	σ_1	σ_2	G	$2r$	α_{12} $\frac{mg}{mm}$
Zinksulfat	1,451	0,785	1,86 mg	0,82 mm	0,331
„	1,451	0,813	1,73	0,82	0,295
„	1,451	0,863	1,00	0,82	0,182
Zinksulfat	1,271	0,785	—	—	0
„	1,271	0,813	—	—	0
„	1,271	0,863	—	—	0
Magnesiumsulfat	1,275	0,785	2,05	0,82	0,306
„	1,275	0,813	1,35	0,82	0,190
„	1,275	0,863	0,63	0,82	0,079

Bei einigen wässerigen Salzlösungen wurde das Volumen der abfallenden Tropfen oder die Länge l gemessen, welche n Tropfen in der Capillarröhre von 0,44 mm mittlerem Durchmesser einnahmen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

II. Oberflächenspannung mit Tropfenvolumen bestimmt.

Wässerige Lösung von	σ_1	σ_2	$\frac{l}{n}$	$2r_1$	r	α_{12} $\frac{mg}{mm}$
Ammoniumsulfat	1,232	0,785	8,43 mm	0,44 mm	0,63 mm	0,289
Aluminiumsulfat	1,296	0,794	2,94	0,44	0,63	0,113
„	1,296	0,837	1,40	0,44	0,63	0,055
Mangansulfat	1,382	0,785	2,01	0,44	0,63	0,092
„	1,382	0,813	1,89	0,44	0,63	0,083
„	1,191	0,785	—	0,44	0,63	0
Kupfersulfat	1,183	0,785	—	0,44	0,63	0

Mit Lösungen von Zinksulfat (1,271), Mangansulfat (1,191) und Kupfersulfat (1,183) konnte ich keine messbaren Tropfen in reinem Alkohol erhalten, weil die Grenzflächenspannung sehr klein war, wie auch schon aus den Versuchen des § 47 hervorgeht.

Die Oberflächenspannung α_{12} an der Grenze von Alkohol mit concentrirten wässerigen Salzlösungen ist von derselben Ordnung wie die Grenzflächenspannung von Alkohol und

Olivenöl bei gleichem specifischen Gewicht, für welche ich früher 0,23 mg/mm gefunden habe.[1])

Im allgemeinen nimmt die Oberflächenspannung α_{12} der gemeinsamen Grenze von wässerigen Salzlösungen und Alkohol mit dem specifischen Gewicht der Salzlösung und der Concentration des Alkohols ab. Auch bei Zusatz von Wasser zur Salzlösung erreicht α_{12} bald den Wert 0.

Wasser und wässerige Salzlösungen mit geringerem Salzgehalt müssen sich also an der gemeinsamen Grenze von wässeriger Salzlösung und Alkohol ausbreiten. Ebenso Alkohol von geringerer Concentration als die, welche der Alkohol an der gemeinsamen Grenzfläche besitzt.

§ 49. *Wässerige Kupfersulfatlösung mit Alkohol. Röhrchenmethode.* Ich füllte zwei dünnwandige Glasröhrchen von 8 × 0,5 mm mit concentrirter Lösung von Kupfersulfat in Wasser (1,18), legte dieselben in 8 mm Abstand nebeneinander auf einen Objectträger unter ein Deckglas, und brachte unter das Deckglas 96 proc. Alkohol, sodass derselbe normal zu den Röhrchen zutrat und beide Enden möglichst gleichzeitig berührte.

Nach kurzer Zeit zeigten sich ausserhalb jedes Röhrchens runde Tropfen einer ölartigen wasserreicheren Salzlösung *A* von 0,1 mm, in welcher kleine kugelförmige Blasen einer alkoholreicheren Salzlösung *B* von 0,005—0,01 mm verteilt waren. Diese Blasen wurden von lebhaften Wirbelbewegungen in dem grossen Tropfen herumgetrieben, welche durch periodische Ausbreitung einer Flüssigkeit *C* an der Grenze von Alkohol und Flüssigkeit *A* hervorgerufen werden. Die Flüssigkeit *C* besteht wohl grösstenteils aus Wasser, welches aus dem Innern der Salzlösung nach dem Alkohol ausserhalb des Tropfens diffundirt und sich an der Oberfläche des Tropfens ausbreiten muss, da es sowohl in der Flüssigkeit *A*, als in Alkohol löslich ist und gegen beide Flüssigkeiten die Oberflächenspannung Null hat. Die in dünner Schicht über die Tropfenoberfläche ausgebreitete Flüssigkeit *C* löst sich in der angrenzenden wasserreicheren Flüssigkeit *A* auf, neues Wasser tritt aus dem Innern des Röhrchens an die Oberfläche des Tropfens, bildet wieder Flüssigkeit *C*, diese breitet sich von neuem

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **139**. p. 27. 1870.

aus und indem sich dieser Vorgang in kurzen Zwischenräumen wiederholt, entstehen periodische oder scheinbar continuirliche Ausbreitungswirbel (Fig. 69).

Eine ähnliche periodische Ausbreitung einer Flüssigkeit *C* zeigt sich auf den convexen Endflächen der wasserreichen Salzlösung im Innern des Röhrchens, in deren oberem Teile viele kleine runde Blasen einer alkoholreicheren Flüssigkeit *B* schwimmen und in deren unterem Teile viele grössere runde Tropfen einer salzreicheren Flüssigkeit *A* liegen. Die Blasen sind in der Nähe der convexen Endflächen der Salzlösung in wirbelnder Bewegung. Die Endflächen rücken langsam gegeneinander, indem die Salzlösung Wasser an den umgebenden Alkohol abgiebt.

Die heftige periodische Ausbreitung reisst einen Teil der ölartigen Salzlösung in den Alkohol herein und bildet hohle

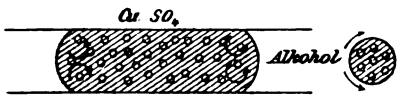


Fig. 69.

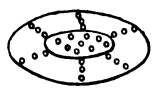


Fig. 70.

Blasen und aneinander hängende Schaumzellen, die von Kugelflächen begrenzt und mit alkoholreicherer Flüssigkeit *B* gefüllt sind und je nach ihrem specifischen Gewicht sich schliesslich im oberen oder unteren Teil der umgebenden Flüssigkeit ansammeln.

Diese Gebilde sind aus einer Kugel von wasserreicherer Salzlösung *A* entstanden, in welche von aussen Alkohol durch Diffusion eingedrungen ist und die periodische Abscheidung von alkoholreicherer Salzlösung *B* eingeleitet hat, welche sich in geschlossenen Kugelflächen oder als Blasen in einzelnen Zonen parallel der Peripherie oder in radial angeordneten kugelförmigen oder cylindrischen Schaumkammern abscheidet. Diese Blasen und Schaumkammern nehmen durch Diffusion weiter Alkohol auf und vergrössern ihr Volumen. Die cylindrischen oder kugelförmigen Schaumkammern können durch die Oberflächenspannung der ölartigen Wände Anschwellungen zeigen, oder in einzelne radial angeordnete kugelförmige Blasen zerfallen (Fig. 70).

Analoge Erscheinungen habe ich oben (§§ 38—39) bei der Entstehung der Sphärokrystalle aus Natrium- oder Kalium-

carbonat in wässerigen Lösungen von Calciumchlorid oder -nitrat beschrieben, wo in den runden Linsen von ölartiger Flüssigkeit (Calciumcarbonat) die von radialen Schaumwänden begrenzten Fächer oder radial angeordnete kegelförmige Schaumzellen sich bildeten.

Wenn die wasserreichere Salzlösung *A* genug Wasser durch Diffusion an den umgebenden Alkohol abgegeben hat, entstehen in wenigen Secunden doppeltbrechende Krystalle, deren von ebenen Flächen begrenzte Ecken über die convexen Endflächen hervorragen, aber noch die Kugelgestalt der Oberfläche von Flüssigkeit *A* erkennen lassen, aus der sie entstanden sind.

In ähnlicher Weise verwandeln sich die Tropfen ausserhalb des Röhrchens in feste Krystallmassen, an denen noch die frühere runde Tropfengestalt zu erkennen ist. Daneben liegen erstarrte Tropfen mit runden Hohlräumen, die aus radialen Röhren entstanden sind. Das Innere dieser Hohlräume zeigt keine Doppelbrechung, wohl aber deren Wandung.

Zuweilen findet man auch eine Reihe nebeneinander liegender Kupfersulfatkrystalle in Form deformirter Kugeln, indem eine Röhre wässeriger Salzlösung *A* durch die Grenzflächenspannung mit alkoholreicherer Flüssigkeit *B* in eine Reihe Kugeln zerfallen ist, und diese bei weiterer Wasserabgabe an den umgebenden Alkohol feste Krystalle abgeschieden haben.

Nach zwölf Stunden wurde die unter dem Deckglas verdampfte Flüssigkeit durch neuen Alkohol ersetzt. Am Boden der Glasröhren lagen zahlreiche runde Blasen von wasserreicherer Salzlösung *A* nebeneinander, zum Teil in gleichen Abständen, entstanden durch Zerfallen eines Oelfadens von Flüssigkeit *A*. Diese Blasen geben Wasser an den zugesetzten Alkohol ab, bildeten Oelblasen von übersättigter Kupfersulfatlösung und verwandelten sich eine nach der anderen in feste Krystallmassen. Traf die Ecke eines neugebildeten Krystalles auf eine Nachbarblase mit ölartiger übersättigter Salzlösung und berührte diese, ohne von ihr durch eine dünne Haut alkoholreicher Flüssigkeit *B* getrennt zu bleiben, so wurde durch Contactwirkung sofort die Krystallisation eingeleitet. Die neue Krystallmasse ist ebenso orientirt, wie die aus der

ersten Blase entstandene, braucht aber nicht mit dieser in Zusammenhang zu bleiben. Die Krystallisation ging durch grössere Blasen, in denen meist viele kleine Kugeln von alkoholreicherer Flüssigkeit *B* schweben, in etwa einer Secunde hindurch. Man sieht so die einzelnen nebeneinander liegenden Blasen nacheinander krystallisiren und eine Reihe mehr oder weniger deformirter Kugeln aus gleich orientirten Krystallen von Kupfersulfat bilden.

Berührt die Ecke des neugebildeten Krystalles nicht die übersättigte Salzlösung *A* der Nachbarblase und bleibt von ihr durch eine sichtbare oder unsichtbare Haut von alkoholreicherer Flüssigkeit *B* getrennt, so sind die aus der Nachbarblase entstandenen Krystalle unter sich gleich orientirt, aber anders als die Krystallmassen der ersten Blase.

In ähnlicher Weise können auch aus der wasserreicheren Salzlösung *A*, welche die dicken oder wieder mit kleineren Schaumzellen gefüllten Wände der grösseren Schaumkammern bildet, gleich orientirte oder verschieden orientirte Krystalle von Kupfersulfat entstehen, je nachdem die Ecken der neu entstandenen Krystalle die trennende Schicht aus alkoholreicherer Flüssigkeit *B* durchstochen oder die Flüssigkeit *A* der Nachbarzelle nicht berührt haben.

An diesen doppeltbrechenden Krystallen von oft nur 0,0004 mm Durchmesser, die zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen als helle Pünktchen erscheinen, lassen sich die feinen Schaumzellen mit kugelförmigen, unter 120° gegeneinander geneigten Schaumwänden leicht erkennen.

In die alkoholische Flüssigkeit unter dem Deckglas fliesst die wässerige Salzlösung der Glasröhrchen langsam ein und bildet Schläuche aus wasserreicherer Salzlösung *A* mit Anschwellungen und Einschnürungen, die dann später in Reihen geordnete Kugeln oder Blasen, oder aneinander hängende Schaumzellen bilden und an den daraus entstandenen doppeltbrechenden Krystallen noch die ursprüngliche Form der Flüssigkeit mehr oder weniger deutlich erkennen lassen, aus der sie entstanden sind.

Oft entstehen auch zu beiden Seiten des Schlauches oder Hauptcanales aus wasserreicherer Flüssigkeit *A* viele parallele Querröhren oder Querrippen, die unter 72—80° gegen den

Hauptcanal geneigt sind (Fig. 71), indem sich in kurzen Zwischenräumen schnell erstarrende Kupfersulfatlösung abscheidet und von der einströmenden Salzlösung in Wirbeln längs der Glaswand fortgewälzt wird, deren Axe nahezu normal zur Stromrichtung im Hauptcanal steht. Normal zu den Querrippen sind bei starker Vergrösserung wieder andere kleinere Rippen zu erkennen, die mit den Wänden der Querrippen unter 120° zusammenstossen, also aus Schaumwänden mit gleicher Oberflächenspannung entstanden sind.

Fig. 71.

Die Gestalt der Krystallmasse zeigt wieder schmalere und breitere Teile, entsprechend den Anschwellungen und Einschnürungen des Strahles von Flüssigkeit *A*, welche durch die Grenzflächenspannung mit dem umgebenden Alkohol erzeugt wurden, ähnlich wie bei der Bildung der Krystalle aus Ammoniumsulfat (Fig. 67, § 47).

Zuweilen sind auf der Oberfläche und im Innern der kegelförmigen und cylindrischen Schläuche, welche aus der in den Alkohol einströmten, ölartigen Flüssigkeit entstanden sind, auch Schraubenwindungen zu erkennen mit Schaumwänden von 120°, in denen zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen viele kleine gleich orientirte doppeltbrechende Krystalle verteilt erscheinen.

Aus $CuSO_4$-Lösung vom specifischen Gewicht 1,160 bildeten sich unter dem Deckglas in 96 proc. Alkohol Haufen aneinander hängender doppeltbrechender Kugeln von 0,01 bis 0,02 mm Durchmesser, die mit gekreuzten Nicol'schen Prismen ein dunkles Kreuz, einige auch noch einen dunklen Kreis zeigten, also Sphärokrystalle zweiter Klasse (2. a und 2. b, § 42) waren.

An verschiedenen Stellen sieht man sechs bis acht doppeltbrechende Krystalle, welche um eine kleine sichtbare oder unsichtbare Blase radial angeordnet sind, etwa 0,3 mm Durchmesser, und die optische Axe parallel dem Radius haben, wie ein positiver Sphärokrystall erster Klasse (§ 42). (Fig. 72, *a*.)[1])

1) Giebt man zu der verdünnten Lösung von einfach saurem Magnesiumphosphat eine Lösung von Salmiak und so viel Ammoniak,

Bei langsamem Zutreten von Alkohol zu der wässerigen Salzlösung bilden sich Büschel sehr dünner gerader Nadeln, die von einem Punkte nach allen Richtungen radial ausgehen (Fig. 72, *b*). Diese Nadeln sind hohle cylindrische Röhren, die in eine Spitze auslaufen, 0,25 mm Länge und 0,002 mm Durchmesser haben, und gar keine oder sehr schwache Doppelbrechung in den dünnen Wänden zeigen. Ich glaube, dass dieselben auch in einer kleinen unsichtbaren Blase zusammenlaufen und aus dieser entstanden sind.

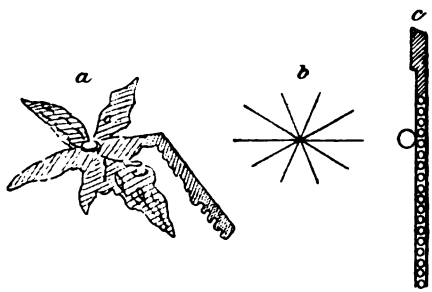


Fig. 72.

Aus einem runden Tropfen der wasserreicheren Flüssigkeit *A* entwickelte sich in Alkohol nach oben eine lange Krystallnadel von 0,006 mm Durchmesser, die aus vielen kleinen Kugeln zu bestehen schien, die sich schraubenförmig aneinander gereiht hatten und nacheinander zu doppeltbrechenden, gleich orientirten Krystallmassen erstarrt waren. An der Seite der Krystallnadel klebte eine runde Blase von 0,009 mm aus einfach brechender Substanz (Fig. 72, *c*).

Kleine Mengen fremder Substanz können den Verlauf aller dieser Erscheinungen oft sehr erheblich modificiren.

In den grösseren Krystallen von Kupfersulfat sind häufig Hohlräume zu erkennen von ähnlicher Beschaffenheit, wie die Schaumzellen der Kieselsäurebrocken, die unter einem Deckglas eingetrocknet sind. Hohle verzweigte Canäle mit kugelförmigen Anschwellungen, die parallel oder normal zur Be-

---

dass die Flüssigkeit deutlich danach riecht, so entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag des in Wasser so gut wie unlöslichen Doppelsalzes von Ammoniummagnesiumphosphat, welches sechs Molecüle Krystallwasser enthält und unter dem Mikroskop nach Knövenagel (Prakticum des anorganischen Chemikers, Fig. 10 p. 59. Leipzig 1901) fünf-, sechs- und mehrstrahlige, schneeflockenartige Sterne zeigt. Diese Sterne gleichen ganz den in Fig. 72 gezeichneten Sphärokrystallen und haben sich auch aus radialen Strahlen eines ölartigen Niederschlages mit Anschwellungen und Einschnürungen gebildet.

grenzungsfläche liegen. Ausserdem sieht man Systeme von parallelen, Röhren mit Anschwellungen oder schon in einzelne Blasen zerfallen, welche schräg zur Längsrichtung des Krystalles liegen und parallel einer bestimmten schiefen Endfläche. Wie weit diese Schaumzellen den Aufbau des Krystalles bedingen oder wesentlich beeinflussen, werde ich später zu besprechen haben.

§ 50. *Kobaltsulfat, Wasser und Alkohol.* Glasröhrchen von 0,3 mm Durchmesser wurden mit concentrirter wässeriger Lösung von Kobaltsulfat gefüllt und in der oben (§ 49) beschriebenen Weise unter einem Deckglas mit Alkohol zusammengebracht. Am Boden der Flüssigkeit im Innern des Röhrchens entstanden Hunderte von runden kleineren und grösseren Tropfen aus alkoholreicher Salzlösung *B*, zu beiden Seiten der von convexen Endflächen begrenzten wasserreicheren

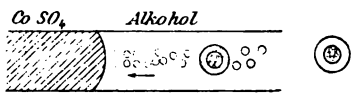


Fig. 73.

Salzlösung *A* in der Mitte des Röhrchens. Die Grenzfläche der Salzlösungen *A* und *B* mit dem umgebenden Alkohol hatte also eine merkliche Oberflächenspannung (Fig. 73).

Von der wasserreichen Salzlösung *A* wurde durch Diffusion Wasser an den benachbarten Alkohol abgegeben. Dieser wasserreiche Alkohol *C* breitete sich periodisch auf der zunächst gelegenen Seite der runden Tropfen von alkoholreicher Salzlösung *B* aus. Dadurch wurde die Flüssigkeit nach dem Ausbreitungscentrum hingezogen, die runden Tropfen wanderten scheinbar continuirlich nach der Salzlösung *A* hin und wurden von dieser verschluckt, ähnlich wie bei $CuSO_4$-Lösung in Alkohol (§ 49). Die grossen Tropfen wanderten schneller als die kleinen. Entstehung und Wanderung der runden Tropfen dauerte länger als 15 Minuten, wobei ihre Grösse von 0,06 mm auf 0,012 mm abnahm.

Das Wasser, welches durch Diffusion aus dem Innern an die Endfläche der Salzlösung *A* tritt, wird nach der Kuppe der Endfläche hingeführt und löst sich unter Schlierenbildung in dem angrenzenden Alkohol auf.

Durch Abgabe von Wasser und Aufnahme von Alkohol scheiden sich in der wasserreicheren Salzlösung *A* auch grössere runde Blasen einer alkoholreicheren Salzlösung *B* ab, in der kleinere Kugeln von Salzlösung *A* schwimmen und später zu kugeligen doppeltbrechenden Krystallmassen erstarren. In der Hauptmasse der Salzlösung *A* bilden sich grosse doppeltbrechende Krystalle, die von Flüssigkeitswirbeln ausgehöhlt werden. Dann erstarrt plötzlich die ganze Salzlösung *A* zu Büscheln von radial angeordneten Krystallnadeln.

Im oberen Teile des Alkohols innerhalb des Röhrchens erscheinen ebenfalls runde Blasen von 0,15 mm mit grösserer Lichtbrechung als die Umgebung, die die Glaswand in einer Kreisfläche berühren und an ihrer Oberfläche mit kleineren gleichmässig verteilten Blasen von 0,06 mm besetzt sind.

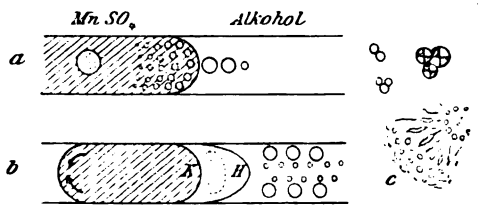


Fig. 74.

§ 51. *Magansulfat, Wasser und Alkohol.* Zwei Glasröhrchen wurden mit wässeriger Lösung von Mangansulfat gefüllt und unter einem Deckglas mit 96 proc. Alkohol zusammengebracht. Die Salzlösung strömte unten aus, der Alkohol oben in das Röhrchen ein. In der Mitte des Röhrchens entstand eine wasserreichere Salzlösung *A* mit convexen Endflächen, die durch periodische Ausbreitung des wässerigen Alkohols *C* auf den Endflächen hin- und hergeschoben wurde. Nahe den Endflächen schieden sich im oberen Teile der Salzlösung *A* runde Blasen einer alkoholreicheren Salzlösung *B* von 0,001 bis 0,015 mm ab, um so kleiner, je weiter sie von der Kuppe der Endfläche entfernt lagen (Fig. 74), ähnlich wie bei den Versuchen mit $CaCl_2$- und K_2CO_3-Lösung (Fig. 55, *a* und 59, § 38). Weiter im Innern der Salzlösung *A* entstanden grössere Kugeln von 0,08 mm Durchmesser, in denen viele kleine doppeltbrechende Krystalle auf kugelförmigen Schaumwänden verteilt lagen.

Die unten ausgeflossene Salzlösung bildete grössere Kugeln oder Tropfen von wasserreicherer Salzlösung *A*. Der Alkohol nimmt an der Oberfläche dieser Kugeln Wasser auf, breitet sich als wasserreicherer Alkohol *C* auf dieser Oberfläche aus, nach den Stellen hin, wo noch wasserärmerer Alkohol die Tropfen berührt. Durch periodische Bildung und Ausbreitung dieser Flüssigkeit *C* werden die im Innern der Kugeln schwebenden Blasen und Sphärokrystalle von 0,001 mm und mehr herumgewirbelt, nach dem Ausbreitungscentrum hingerissen und an bestimmten Stellen angehäuft. Oft sind mehrere Blasen oder Sphärokrystalle aneinander gebacken. Die Sphärokrystalle zeigten zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen das dunkle Kreuz, mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gypsplatte von λ negative Doppelbrechung mit optischer Axe normal zur Oberfläche (Sphärokrystalle 2. d, § 42). Optisches Verhalten und Structur war die gleiche, wie bei den Sphärokrystallen aus $CaCO_3$ (Fig. 74, *c*).

Bei Wiederholung dieser Versuche erhielt ich Sphärokrystalle von 0,19 mm Durchmesser, die mit gekreuzten Nicol'schen Prismen ein dunkles Kreuz und drei dunkle Ringe zeigten, deren Radien sich wie 1 : 2 : 3 verhielten. (Sphärokrystalle 2. a und 2. b, § 42.) Oder kleinere Sphärokrystalle mit dunklem Kreuz und einem oder keinem dunklen Ring und positiver Doppelbrechung (Sphärokrystall 2. d, § 42). Dieselben zeigten runde Blasen, in Zonen parallel dem Umfang verteilt oder radial angeordnet, gewöhnlich aber radiale Röhren mit Anschwellungen. Auch grosse Sphärokrystalle von 1,08 mm Durchmesser, mit breiten radialen Fächern, optischer Axe parallel dem Radius und positiver Doppelbrechung. Oder Büschel von Aesten, die radial von einem Punkt ausgehen und zonenweise bald mehr, bald weniger doppeltbrechende Massen enthielten, mit optischer Axe parallel dem Radius und positiver Doppelbrechung.

Während diese Sphärokrystalle im Alkohol ausserhalb des Röhrchens entstanden, bildeten sich mit $MnSO_4$-Lösung halber Concentration (1,191) innerhalb des Röhrchens Sphärokrystalle von 0,06 mm mit dunklem Kreuz, ohne dunkle Kreise, mit positiver Doppelbrechung (Sphärokrystall 2. d, § 42).

Es kommen also auch hier Sphärokrystalle mit negativer und positiver Doppelbrechung vor.

In einem Röhrchen mit verdünnter $MnSO_4$-Lösung (1,18) entstand an der convexen Endfläche *K* der wasserreicheren Salzlösung *A* periodisch eine kugelförmige Blase oder Schliere *H*, die sich vergrösserte, platzte und an ihrer Peripherie viele kleine Kugeln bildete, die sich in der umgebenden Flüssigkeit schnell auflösten. *K* und *H* berühren die Glaswand in demselben Kreise (Fig. 74, *b*).

Eine ähnliche periodische Bildung einer kugelförmigen Blase oder Schliere *H* habe ich auch an der convexen Endfläche *K* von verdünnter $CuSO_4$-Lösung in Alkohol beobachtet, wo die Blase oder Schliere *H* von einem Ausbreitungswirbel auf der Endfläche *K* plötzlich, wie durch einen Stoss, erregt und vorwärts getrieben wurde und auch bei einer bestimmten Grösse in viele kleine Kugeln zerfiel. Aber hier folgte jeder Blase *H* ein punktirt gezeichneter Wirbel (Fig. 74, *b*).

§ 52. *Aluminiumsulfat, Wasser und Alkohol.* In einem Glasröhrchen mit concentrirter wässeriger Lösung von Aluminiumsulfat (1,296), unter einem Deckglas mit 96 proc. Alkohol zusammengebracht, bildet sich eine von convexen Endflächen begrenzte wasserreiche Salzlösung *A*, aus deren Endflächen der Alkohol Wasser aufnimmt und eine Flüssigkeit *C* bildet, die sich auf den Endflächen in kurzen Zwischenräumen ausbreitet und Wirbel bildet (Fig. 75a). Aehnliche Wirbel ent-

Fig. 75a.

Fig. 75b.

stehen an den flachen Tropfen von wasserreicher Salzlösung *A* am Boden der Röhrchen (Fig. 75b) durch periodische Bildung und Ausbreitung einer ähnlichen Flüssigkeit *C*. Die im Innern der Salzlösung *A* schwebenden kleineren Blasen von alkoholreicherer Salzlösung *B* oder die aus ihnen erstarrten Krystallmassen wurden dabei herumgewirbelt und neue Tropfen von der Salzlösung *A* abgespalten.

Die am Boden der Flüssigkeit im Innern des Röhrchens liegenden kleineren Tropfen von Salzlösung *A* wandern auf die

convexe Endfläche der wässerigen Salzlösung zu, indem das durch Diffusion aus dieser Salzlösung austretende Wasser allmählich an sie herantritt, sich periodisch an ihrer Oberfläche ausbreitet und durch die dabei erregten Wirbel nach dem Ausbreitungscentrum hinzieht.

Durch Diffusion geben die Tropfen der Salzlösung *A* Wasser an den umgebenden Alkohol ab, und verwandeln sich in doppeltbrechende Krystallmassen. Aehnliche runde Blasen von alkoholreicherer Salzlösung *B* sammeln sich im oberen Teile der wässerigen Salzlösung und erstarren durch Abgabe von Alkohol zu doppeltbrechenden Krystallmassen, an denen man die Form der Flüssigkeit mehr oder weniger deutlich erkennen kann, aus der sie erstarrt sind.

Aus der in den Alkohol unter dem Deckglas eingeflossenen Salzlösung bildeten sich zahlreiche kleine, nebeneinander liegende Tropfen von wasserreicherer Salzlösung *A* oder Sphärokrystalle mit negativer Doppelbrechung.

Bei Wiederholung der Versuche erhielt ich runde Linsen von 0,1—0,13 mm Durchmesser mit radial angeordneten Kugeln oder Blasen von 0,001—0,01 mm oder mit radialen Schläuchen ohne gerade Querwände, aber mit drei bis fünf Schaumkammern im Innern. Die Wände der Schläuche und Schaumkammern waren 0,0005—0,005 mm dick, enthielten doppeltbrechende Massen mit optischer Axe parallel dem Radius, während der Inhalt keine Doppelbrechung zeigte. Zwischen gekreuzten Nicol'schen Primen zeigten die Linsen ein mattes dunkles Kreuz und mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gypsplatte von λ positive Doppelbrechung. Zuweilen war eine kleine runde Blase im Centrum zu erkennen und die radialen Schläuche gingen aussen in sehr feine Nadeln über.

An einem Sphärokrystall mit positiver Doppelbrechung lag in der Mitte eine Zone mit negativer Doppelbrechung (Sphärokrystall 2. d u. f, § 42). Zuweilen sah ich Formen wie Tulpenblüten, deren Blätter die Teile eines positiven Sphärokrystalles mit radialen Fächern bildeten.

Auch hier entstehen also positive und negative Sphärokrystalle.

§ 53. *Ammoniumsulfat, Wasser und Alkohol.* In Glasröhrchen mit concentrirter wässeriger Lösung von Ammoniumsulfat (1, 232)

bildete sich nach Einlegen in 96proc. Alkohol eine Salzlösung *A* mit concaven Endflächen. Im Alkohol schwebten grosse Blasen von 0,2 mm aus alkoholreicherer Salzlösung *B*, in denen viele kleinere Kugeln von 0,012—0,024 mm von anderer Lichtbrechung (Salzlösung *A*?) verteilt waren.

In der Salzlösung im Innern des Röhrchens lagen unten runde Tropfen von wasserreicherer Salzlösung *A*, und oben viele runde Blasen von alkoholreicherer Salzlösung *B*. In den Tropfen und Blasen schwebten noch viele kleinere einzelne Kugeln von anderer Lichtbrechung oder waren als kleine Linsen und Blasen in der Oberfläche der Tropfen und Blasen verteilt. Die Blasen im oberen Teile gaben Wasser an den umgebenden Alkohol ab und verwandelten sich in doppeltbrechende Krystalle, die oft an der oberen Glaswand haften

Fig. 76.

blieben wie die Blasen ölartiger Flüssigkeit, aus denen sie sich abgeschieden hatten (Fig. 76, *a*). Zuweilen lagen mehrere gleich orientirte doppeltbrechende Krystalle nebeneinander, die dann aus nebeneinander liegenden Blasen von Salzlösung *B* nacheinander auskrystallisirt waren, durch Contact mit dem vorher entstandenen Krystall der Nachbarzelle, ähnlich wie bei wässeriger $CuSO_4$-Lösung und Alkohol (§ 49).

Nach zwei Stunden hatten sich im oberen Teile des Röhrchens alle Blasen in doppeltbrechende Krystalle verwandelt, viele mit kugelförmigen Hohlräumen ohne Doppelbrechung.

Die in den Alkohol ausserhalb des Glasröhrchens ausgeflossene Salzlösung bildete Krystallvegetationen von der Form eines Tannenbaumes (Fig. 76, *h*). Die einströmende Flüssigkeit bekleidete sich mit ölartiger Salzlösung *A* (die später zu doppeltbrechenden Krystallen erstarrte), und bildete damit einen Stammschlauch, von dem nach beiden Seiten kleinere

Querschläuche oder Aeste ausgingen, die unter φ^0 gegen den Stammschlauch geneigt und wieder mit kleineren Schläuchen oder Seitenästen, wie mit Tannennadeln besetzt waren. Der Winkel φ konnte 45^0 oder auch kleiner sein an demselben Tannenbaum. Die Aeste und Seitenäste sind hohle Röhren mit Anschwellungen, runden Kuppen und Querwänden (Fig. 76, *c*, *d*), wie die künstlichen Zellen der Metallsalzvegetationen (§ 25—29) mit doppeltbrechenden Krystallen im Innern, die in derselben Kammer verschieden orientirt sein können, bei der Krystallisation also noch durch sichtbare oder unsichtbare flüssige Schaumwände getrennt waren.

Die Wand des Glasröhrchens war später überall mit runden Blasen besetzt. Am Boden lagen prismatische Krystalle mit positiver Doppelbrechung und optischer Axe parallel der Prismenkante und kreisförmigen oder elliptischen Hohlräumen (Fig. 76, *e*, *f*). Die Krystalle erfüllen die Wände von dickwandigen Röhren mit Einschnürungen und Schaumkammern, welche durch Wirbel mit horizontalen Axen beim Einströmen des Alkohols oben und Ausströmen der Salzlösung unten sich gebildet hatten. In dem Schaumkammern lagen die Krystalle orientirt.

Bei Zusatz von Wasser entstanden glattbegrenzte doppeltbrechende Krystallmassen, wie die Myelinformen der Oelsäureschäume (Fig. 76, *g*, *i*), die zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen dunkle Ringe zeigten, die bei Einschalten einer Gypsplatte von λ zuerst im zweiten und vierten Quadranten, später im ersten und dritten Quadranten nach aussen verschoben wurden, also zuerst negative, später positive Doppelbrechung zeigten. Aber es fehlte das dunkle Kreuz der Sphärokrystalle. Wahrscheinlich bestand die Myelinmasse aus Schaumzellen, die zuerst eingetrocknet und dann aufgequollen waren. Bei weiterer Einwirkung des Wassers entstanden runde Höhlungen in den Myelinformen (Fig. 76, *i*). Aus den Krystallen entstanden dicke gewundene Schläuche mit Astlöchern (Fig. 76, *b*), ähnlich den Metallsalzvegetationen mit Wasserglas oder Ferrocyankalium (§ 27—29).

§ 54. *Natriumsulfat, Wasser und Alkohol.* Nach dem Einbringen der Glasröhrchen mit concentrirter wässeriger Lösung von Natriumsulfat (1,11) in 96proc. Alkohol unter Deckglas entstehen in der unten ausgeflossenen Salzlösung und dem

oben eingeflossenen Alkohol Kugeln von wasserreicher Salzlösung *A* und alkoholreicher Salzlösung *B*, in denen sich doppeltbrechende Krystalle abscheiden. Diese werden von den periodisch entstehenden Ausbreitungswirbeln herumgetrieben, indem sich auf den Kugeln *A* wasserreicherer Alkohol, auf den Kugeln *B* alkoholreicherer Alkohol(?) mit der Grenzflächenspannung Null gegen die Flüssigkeit der Kugel und die umhüllende Flüssigkeit ausbreitet. Die doppeltbrechenden Krystallmassen sind aus Blasen ölartiger Flüssigkeit abgeschieden worden, die in den grösseren Kugeln schwebten, da sie noch von deformirten Kugelflächen begrenzt erscheinen.

Im Innern des Röhrchens liegt eine von concaven Endflächen begrenzte wasserreiche Salzlösung *A*, in der ebenfalls runde Blasen einer alkoholreicheren Salzlösung *B*, oder schon

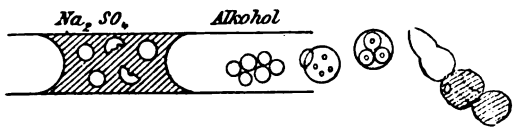


Fig. 77.

in doppeltbrechende Krystalle umgewandelte Blasen schweben und fortwährend durch Ausbreitungswirbel umgerührt werden, indem der Alkohol aus der Salzlösung Wasser aufnimmt und sich als Flüssigkeit *C* an den Endflächen der Salzlösung *A* periodisch ausbreitet nach Stellen grösseren Alkoholgehaltes.

Später erscheinen in der Salzlösung *A* mit Schaumwänden oder Krystallnadeln bedeckte doppeltbrechende Myelinformen. An den Krystallmassen ist noch deutlich zu erkennen, dass sie sich in der Nähe der Wandung von 0,03 mm weiten Röhren mit Einschnürungen, Anschwellungen und Schraubenwindungen oder aus ölartiger Salzlösung abgeschieden haben, deren Oberflächenspannung den Schlauchwänden bestimmte charakteristische Formen gegeben hatte.

Am Boden der Flüssigkeit lagen acht zusammengebackene Blasen von 0,1 mm Durchmesser, deren erstarrte Wände aus doppeltbrechenden Krystallen bestanden und mit leicht deformirten Querwänden und Querrippen ebenfalls bewiesen, dass sie aus ölartigen Schaumwänden entstanden waren.

In der Flüssigkeit selbst schwammen Schaumbrocken

herum, einzelne und aneinander gebackene Kugeln mit kleinen Kugeln oder Krystallnadeln im Innern, schraubenförmige und schneckenförmige Schläuche, in deren Wänden kleine helle Linsen verteilt sind, mit dünnen Querwänden oder Schaumzellen im Innern (Fig. 77).

§ 55. *Magnesiumsulfat, Wasser und Alkohol.* In den Glasröhrchen mit concentrirter wässeriger Lösung von Magnesiumsulfat (1,275), welche unter Deckglas mit 95 proc. Alkohol zusammengebracht wurden, bildete sich eine wasserreiche Salzlösung *A* mit convexen Endflächen gegen die alkoholreiche Flüssigkeit *B*.

Auf der convexen Endfläche erfolgte aller drei Secunden, später aller zehn Secunden eine Ausbreitung von mit diffundirendem Wasser verdünntem Alkohol *C*, erkennbar an der dadurch hervorgerufenen Wirbelbewegung der in der Salzlösung *A* schwebenden Blasen.

Im Innern der Flüssigkeit *A* klebte an einer Endfläche eine kugelförmige Blase mit doppeltbrechenden Massen, die in radial angeordneten kegelförmigen oder fächerförmigen Schaumzellen mit Querwänden lagen, ähnlich wie bei den Sphärokrystallen aus Sodakörnchen in Kalksalzlösungen (§ 35 und 37). Die Wandungen der Schaumzellen und Querwände waren einfach brechend (Fig. 78, *a*).

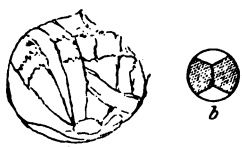


Fig. 78.

Mit einer Gypsplatte von λ combinirt zeigten die verschiedenen Schaumkammern verschiedene Polarisationsfarben. Die Krystallmassen derselben Schaumkammer bestanden aus gleich orientirten Krystallen, die aber in den verschiedenen Schaumzellen verschieden orientirt und bei dem Krystallisiren durch sichtbare oder unsichtbare Zwischenwände alkoholreicherer Flüssigkeit *B* getrennt waren.

Daneben lagen andere Kugeln mit radialen Scheidewänden, die unter 120° gegeneinander geneigt waren, die Schaumkammern mit ähnlich orientirten Krystallen gefüllt und kugeligen Hohlräumen im Innern oder schraubenförmigen Röhren mit runden Kuppen und Querwänden (Fig. 78, *b*). Ganz ähnliche Gebilde mit ähnlichen Schaumkammern und doppeltbrechenden Krystallen im Innern habe ich mit einem Sodakörnchen in verdünnten

Lösungen von Kalksalzen erhalten, mit grösseren oder kleineren Schaumkammern, als Sphärokrystalle zweiter Klasse (§ 35).

Unter dem oben in das Glasröhrchen eingeströmten Alkohol hatten sich kolbenartige Auswüchse mit Einschnürungen, Anschwellungen, runden Kuppen, und mit flüssigen Schaumwänden und doppeltbrechenden Massen im Innern gebildet, die grosse Aehnlichkeit mit den Myelinformen der Oelsäure[1]) hatten. Diese Röhren waren aus einem 0,025 mm dicken schraubenförmigen Schlauch entstanden, dessen nebeneinander liegenden vier Windungen 0,1—0,15 mm Durchmesser hatten (Fig. 79, *a*).

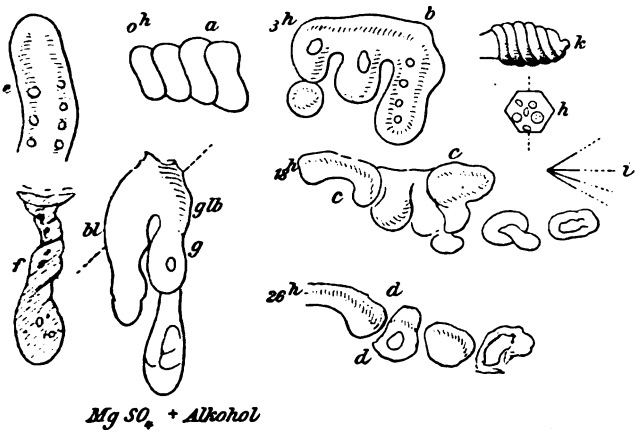


Fig. 79.

In der Wand dieser Röhren lagen Reihen kleiner Linsen, wie Pockennarben, in welche die mit alkoholreicherer Salzlösung *B* gefüllten Haarröhrchen zerfallen waren, die sich durch Flüssigkeitsströmung in der Wand wasserreicher Flüssigkeit *A* gebildet hatten (Fig. 79, *e*). Die Linsen waren ähnlich den Pockennarben der Niederschlagmembranen von Cu_2FeCy_6 (§ 25).

Diese Myelinformen mit doppeltbrechenden Massen änderten langsam ihre Gestalt, indem durch Aufquellen ihr Volumen 12 Stunden lang zunahm, die einzelnen Schlauchstücke einen Durchmesser von 0,04 mm annahmen und sich der Kugelform näherten. Dann nahm das Volumen wieder ab (Fig. 79, *b*, *c*, *d*).

Die doppeltbrechenden Massen eines Schlauchstückes mit

1) G. Quincke, Wied. Ann. 53. p. 603. Taf. VIII. Fig 8—10. 1894.

runder Kuppe waren kein homogener Krystall, denn sie erschienen zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen beim Drehen des Objecttisches niemals ganz dunkel. Die Polarisationsfarben änderten sich durch Aufquellen ähnlich wie bei Leimgallerte. Nach drei Stunden lief parallel dem Rande ein dunkler Interferenzstreifen, der aussen braun, innen blau oder weiss gesäumt war. Nach weiteren 15 Stunden war das Volumen kleiner geworden, die schwarzen Interferenzstreifen hatten ihre Lage und Gestalt geändert, aber der Charakter der Doppelbrechung war derselbe geblieben. Nach 26 Stunden noch kleiner (Fig. 79, *d*).

Neben diesen Myelinformen lagen Kugeln und Massen von ölartiger (alkoholreicher) Salzlösung *B*, doppeltbrechende sechsseitige Tafeln mit optischer Axe normal zu einem Seitenpaar von 0,03 mm mit vielen kleinen Kugeln von 0,0001—0,005 mm im Innern (Fig. 79, *h*). Ferner schraubenförmige Schläuche mit dicken doppeltbrechenden Wänden und einfachbrechendem Inhalt (Fig. 79, *f*, *g*, *k*).

Aus der Salzlösung *A* bilden sich radiale Büschel feinster doppeltbrechender Krystallnadeln (Fig. 79, *i*), die in der Längsrichtung in wenigen Secunden zu mehreren Millimetern Länge anwachsen (Trichiten), indem das vordere Ende sich verlängert.

Nach 48 Stunden sind die alten Myelinformen verschwunden und neue dünnere entstanden mit negativer Doppelbrechung und optischer Axe normal zur Oberfläche, die zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen beim Drehen des Objecttisches das Gesichtsfeld stets erhellen. An die Glaswand haben sich Schaumzellen angesetzt mit Wänden von 120° Neigung.

§ 56. *Zinksulfat, Wasser und Alkohol.* Aehnliche Myelinformen wie wässerige $MgSO_4$-Lösung bildet Zinksulfatlösung (1,451), welche in Glasröhrchen von 0,3 mm gefüllt unter einem Deckglas mit 96 proc. Alkohol zusammengebracht wird. Der Alkohol fliesst oben in das Glasröhrchen ein und bildet periodisch eine ölartige Flüssigkeit mit Grenzflächenspannung gegen die umgebende Flüssigkeit. Dadurch entstehen Röhren mit Einschnürungen, Anschwellungen, Querwänden oder Querrippen mit eingelagerten Blasen aus ölartiger Flüssigkeit. Aus diesen scheiden sich bald doppeltbrechende Krystalle ab.

Im Innern des Glasröhrchens liegt wasserreiche Salzlösung *A* mit convexen Endflächen, an denen sich eine Flüssigkeit *C*, wasserreicherer Alkohol, periodisch bildet und ausbreitet und Wirbelbewegungen erzeugt.

Nach zwei Stunden zeigten sich am Boden dos Glasröhrchens Vollkugeln und Hohlkugeln mit dicken Wänden, doppelt contourirte kolbenartige Gebilde von 0,24 mm Länge und 0,01—0,1 mm Durchmesser, Röhren von 0,01—0,1 mm mit Anschwellungen, Einschnürungen, runden Kuppen und

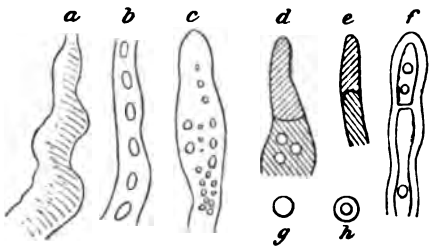


Fig. 80.

schwach oder stark doppeltbrechenden gallertartigen Massen im Innern, die aus schraubenförmigen Röhren durch Zerfallen und Aufquellen entstanden waren und runde Hohlräume im Innern hatten (Fig. 80). Diese Hohlräume enthalten wieder viele kleinere Kugeln oder Krystallmassen mit verschiedener Polarisationsfarbe in einzelnen Schaumkammern.

Nach 24 Stunden haben sich viele Röhren mit Querwänden gebildet, wie Schilfrohre, mit doppeltbrechender Substanz gefüllt, schraubenförmige Schläuche und Schaumzellen.

Bei Ersatz des verdampften Alkohols wurde die wasserhaltige Flüssigkeit aus dem Glasröhrchen verdrängt, sie krystallisirt plötzlich und aus den Myelinmassen wuchsen dünne doppeltbrechende Krystalle hervor, normal zur Oberfläche, deren ebene Endfläche sich beim Wachsen mit einer Geschwindigkeit von 0,18 mm in der Secunde vorwärts schob (Fig. 81).

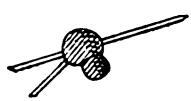


Fig. 81.

Die grossen Krystalle im Glasröhrchen hatten sich in Büschel dünner, doppeltbrechender Nadeln verwandelt oder in Hunderte von kleinen Kugeln von 0,012 mm, die sich an der Glaswand festgesetzt hatten.

Nach drei Tagen waren noch Myelinbildungen sichtbar. Bei Zusatz von Wasser bilden sich von glatten krummen Flächen begrenzte kolbenartige Massen, die zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen einen dunklen Interferenzstreifen parallel dem Rande zeigen. Ausserhalb des Interferenzstreifens liegt Masse mit positiver, innerhalb solche mit negativer Doppelbrechung und optischer Axe normal zum Rande (Fig. 82). Aehnliche Doppelbrechung zeigt aufquellende Leimgallerte. Daneben lagen abschmelzende doppeltbrechende Krystalle mit runden Begrenzungsflächen und geschlossenen Interferenzcurven, die durch Abschmelzen allmählich dünner und kleiner wurden, sodass die Interferenzcurven sich zusammenzogen und nach Innen rückten.

Fig. 82.

Bei Wiederholung der Versuche schieden sich ausserhalb des Röhrchens Büschel von radialen Aesten ab, die von einem Punkt ausgingen und zonenweise bald mehr, bald weniger doppeltbrechende Krystalle enthielten mit optischer Axe parallel dem Radius, und positiver Doppelbrechung, wie ein Stück eines positiven Sphärokrystalles erster Klasse (§ 42).

In den grösseren Krystallen von Zinksulfat lagen Hohlräume in der Form von Schaumzellen oder Röhren mit Anschwellungen, parallel oder normal zu benachbarten Krystallflächen.

§ 57. *Wässerige Lösungen von Alaun und Salmiak mit Alkohol.* Salzlösungen, welche reguläre Krystalle ohne Doppelbrechung bilden, sind für diese Beobachtungen weniger geeignet. Ich habe aber auch einige Versuche mit Alaun und Salmiak angestellt, die im wesentlichen dieselben Erscheinungen zeigten, wie die wässerigen Lösungen doppeltbrechender Krystalle.

Röhrchen mit wässeriger *Alaunlösung* in 96 proc. Alkohol unter Deckglas gaben zahlreiche Kugeln, die sich an der Röhrenwand ansetzten und durch die Wirbelbewegung einzelner Kugeln in ihrem Innern auf periodische Ausbreitung an der Oberfläche der grösseren Kugeln hindeuteten. Die aus den Röhren ausgeflossene Salzlösung bildet ebenfalls Kugeln mit zahlreichen darin schwebenden Blasen und starken Ausbreitungswirbeln. Ausserdem bilden sich Dendritenkrystalle, wie Tannenbäume, mit normal an den Hauptstamm angesetzten

Seitenästen, die zuerst runde Kuppen haben und sich später in Octaeder verwandeln.

Aehnliche Erscheinungen zeigt wässerige *Salmiaklösung* in Alkohol. Auch Dendritenkrystalle, in Form von Tannenbäumen mit normal an den Hauptstamm angesetzten Seitenästen, als ob die ölartige Flüssigkeit die schon erstarrte Schlauchwand des Hauptstammes durchbrochen und sich an diese normal angesetzt hätte (Fig. 83, *a*). In den Seitenästen waren kugelförmige Blasen zu erkennen (Fig. 83, *b*).

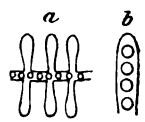


Fig. 83.

§ 58. *Krystallskelette oder Tannenbäume. Gekrümmte und schraubenförmige Krystalle. Büschel von Krystallnadeln oder Trichiten.* Aehnliche Formen von Dendriten oder Krystallskeletten, wie sie in § 57 beschrieben wurden, hat schon O. Lehmann[1]) durch Alkohol aus wässerigen Lösungen abgeschieden, oder beim Krystallisiren heiss gesättigter Lösungen erhalten. Während ich normal angesetzte Seitenäste erhalten habe, hat Lehmann auch schief angesetzte Seitenäste bei Salmiak beobachtet. Bei normal angesetzten Seitenästen bildeten die Hauptstämme einen vierstrahligen Stern, bei schief angesetzten Seitenästen einen sechs- oder achtstrahligen Stern. Normal und schief angesetzte Seitenäste bei Krystallskeletten von Salmiak hat auch Bütschli[2]) beobachtet; ebenso Schaummassen und Sphärokrystalle.

Es scheint mir nicht ausgeschlossen, dass zufällige Verunreinigungen die schiefe Neigung der Seitenäste gegen den Hauptstamm herbeigeführt haben, da im allgemeinen Krystalle des regulären Systems Krystallskelette mit normal angesetzten Seitenästen zeigen, z. B. LiCl, CsCl, AgCl, AgJ, $Ba(NO_3)_2$ (und metallisches Eisen).[3]) Die abgerundeten Kuppen der Nadeln der Seitenäste, die runden Blasen im Hauptstamme weisen auf ölartige Flüssigkeit mit Oberflächenspannung hin, die aus wässeriger Lösung des Salzes abgeschieden worden ist.

1) O. Lehmann, Molecularphysik **1.** p. 327. 332. 615. Figg. 146. 153—155. 615. 1888; Zeitschr. f. Krystallographie **1.** p. 457. Taf. XIX. Fig. 5—6. 1877.

2) O. Bütschli, Untersuchungen über Structuren p. 107. Figg. 31—34, Taf. V. Figg. 3, 5, 8. Leipzig 1898.

3) O. Lehmann, Molecularphysik **1.** p. 671; **2.** p. 549; **1.** p. 745, 482, 792. 1888—1889.

Bei Kupfersulfat (§ 49) hatten die Seitenäste eine Neigung zum Hauptstamme, die um 18° und 11° von 90° abwich. Bei Ammoniumsulfat (§ 53) habe ich Neigungswinkel von 45°, und an demselben Tannenbaum Neigungen von 45° und etwa 30° beobachtet. Die Seitenäste und die an denselben verteilten Nadeln waren stets hohle Röhren mit Anschwellungen, runden Kuppen und Querwänden, oder mit runden Blasen und Schaumzellen im Innern. Sie sind also sicher aus ölartiger Flüssigkeit entstanden. Während ein Neigungswinkel von 90° dadurch erklärt ist, dass neue flüssige Schaumwände sich an schon erstarrte ältere Schaumwände ansetzen, muss man bei anderen Neigungswinkeln auf Schaumwände mit verschiedener Oberflächenspannung oder verschiedener Erstarrungsgeschwindigkeit schliessen. Doch müssen darüber weitere Untersuchungen entscheiden.

Die von Frankenheim[1]), O. Lehmann[2]) u. a. beobachteten gekrümmten und wellen- oder schraubenförmigen Krystalle sind meiner Ansicht nach Krystalle, die sich aus ölartiger Flüssigkeit abgeschieden haben und noch die Gestalt der Flüssigkeit in wenig veränderter Form erkennen lassen, aus der sie entstanden sind, wie ich oben (§ 49) ähnliche Erscheinungen bei Kupfersulfat beschrieben habe.

Die Entstehung der Büschel haarförmiger Krystallnadeln oder Trichiten soll nach O. Lehmann[3]) durch eine kleine Blase an der Spitze der Nadeln und periodische Ausbreitung (dort Contactbewegung genannt) begünstigt werden, indem ruckweise Flüssigkeitsströmungen auftreten.

Bei den Trichiten von Styphninsäure zeigen die Zeichnungen von Lehmann Knicke mit Winkeln von 90 und 120°. Wahrscheinlich war für den ersten Fall ein Teil der Nadel schon erstarrt, als der andere Teil sich ansetzte, und für den zweiten Fall stiessen drei flüssige Wände unter gleichem Neigungswinkel zusammen, von denen später eine Wand abgefallen ist. Wenigstens habe ich ähnliche Bildungen bei Seifenlamellen, Kieselsäurelamellen oder Schaumwänden anderer Substanzen mehrfach wahrgenonmmen.

1) M. L. Frankenheim, Pogg. Ann. 111. p. 28. 1860.
2) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 375. 1888.
3) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 355 u. 357. 1888.

Bei den von mir beobachteten Büscheln nadelförmiger Krystalle waren die einzelnen Nadeln hohl, und zeigten sehr verschiedene, oft sehr schwache Doppelbrechung in den Wänden. Bei Kupfersulfat waren im Innern der Krystallnadel schraubenförmig aneinander gereihte Blasen sichtbar (Fig. 72, *c*, § 49). Aus kugelförmigen Tropfen wuchsen in radialer Richtung grössere Röhren heraus (Fig. 67, § 49) mit Anschwellungen, deren Inhalt später zu Krystallen erstarrte, oder bei Zinksulfat gerade Krystallnadeln (Fig. 81, § 56), an deren Endfläche sich langsam neue Substanz ansetzte, oder bei Ammoniumsulfat hohle Röhren mit birnförmigen Enden, wie bei den Zellen von Mangansulfat oder -chlorid in Wasserglaslösung (Fig. 76, *g*, § 29).

Diese Büschel von hohlen Krystallnadeln sind ganz ähnlich gebaut wie die Sphärokrystalle, bei denen um eine runde Kernblase radiale Röhren angeordnet sind, deren Wände Schaumzellen mit doppeltbrechenden Massen oder Krystallen enthalten. Die ursprüngliche Form der flüssigen Schaumwände mit flüssigem Inhalt kann durch die Ausscheidung der Krystalle etwas geändert werden.

Das Emporwachsen der Nadeln aus einer Kugel in radialer Richtung hat Aehnlichkeit mit dem plötzlichen Hervortreten einer Myelinform aus einer glatten Oelsäurewand bei Einwirkung von Alkalien, oder aus einer glatten Wand von Leimlösung bei Einwirkung von Gerbsäure. Die eigentliche Schaumstructur ist bei den dünnen Nadeln und feinen Schaumzellen oft im einzelnen Falle ebensowenig zu sehen oder festzustellen, wie bei den Sphärokrystallen mit unsichtbaren Schaumzellen (§ 37—41), und wie bei diesen nur durch die Analogie oder Continuität der Erscheinungen zu beweisen.

Ich möchte dabei nicht unterlassen darauf hinzuweisen, dass durch Zusatz von Gummi, Gelatine oder anderen Substanzen zu den wässerigen Salzlösungen im allgemeinen nicht indifferente Stoffe der Salzlösung zugesetzt werden, welche nur ihre Viscosität vermehren, sondern dass diese Stoffe mit den Salzen Flüssigkeiten mit verschiedener Grenzflächenspannung bilden können, ja dass unter Umständen sehr kleine Mengen fremder Substanz den Verlauf der Erscheinungen und die

Ausscheidung der Krystalle erheblich modificiren können, wie ich weiter unten ausführlich nachweisen werde.

§ 59. *Salze bilden mit Wasser eine salzreiche Lösung A und eine salzarme Lösung B mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenzfläche. Krystalle sind Schaummassen oder Gallerte.* Im Vorstehenden wurde nachgewiesen, dass wässerige Salzlösungen bei Berührung mit Alkohol wasserreiche und alkoholreiche Salzlösungen bilden, die an der Grenze mit der umgebenden Flüssigkeit eine merkliche Oberflächenspannung haben und unter dem Einfluss dieser Oberflächenspannung Blasen oder zusammenhängende Blasen, Zellen oder Schaumkammern bilden, oder Röhren mit Schraubenwindungen und Anschwellungen, deren Wände parallel oder normal zur Begrenzungsfläche der Schaumzellen oder der Krystallfläche der ausgeschiedenen Krystalle liegen.

Zum Teil zeigen die Grenzflächen dieser Höhlungen die Gleichgewichtsformen der Flächen mit Oberflächenspannung, zum Teil sind sie erstarrt, ehe diese Gleichgewichtsform erreicht war.

Die schliessliche Gestalt der erstarrten Schaumwände oder Krystalle hängt auch von der Erstarrungsgeschwindigkeit und der Viscosität der flüssigen Massen ab, und wird durch kleine Verunreinigungen erheblich beeinflusst.

Diese Höhlungen in den Krystallen haben schon H. de Sénarmont[1]), Frankenheim, O. Lehmann beschrieben gelegentlich der Krystallbildung aus wässerigen Salzlösungen bei Gegenwart von Alkohol. H. de Sénarmont sagt ausdrücklich, dass die Mehrzahl der Krystalle, welche sich bei Gegenwart von Alkohol, Farbstoffen oder anderen Substanzen aus wässerigen Lösungen abscheiden, im Innern eine schwammige Masse oder ein netzförmiges Gewebe bildet, in dem die verschiedenen Unreinlichkeiten verteilt sind.

Frankenheim[2]) findet nach Zusatz von Alkohol die Hohlräume parallel der nächsten Seitenlinie der Krystalltafel verlängert und nebeneinander gereiht. Nach der Mitte sind die Hohlräume grösser und unregelmässiger gestaltet.

1) H. de Sénarmont, Ann. de chim. (3) **41.** p. 334. 1854.
2) M. L. Frankenheim, Pogg. Ann. **111.** p. 26 u. 28. 1860.

Die helle Rinde der Krystalle soll ein junges Product sein und das jetzt lockere Innere soll früher ebenfalls eine harte durchsichtige Oberflächenschicht gewesen sein und diese Eigenschaft durch den Einfluss der neugebildeten Oberfläche wieder verloren haben, indem die Mutterlauge das Bestreben habe, nach innen vorzudringen und dort das Salz wieder aufzulösen, das sich in der Nähe des Randes abgesetzt habe.

Ich kann dieser Auffassung nicht zustimmen. Die Hohlräume bilden sich gleichzeitig mit den durchsichtigen Teilen der Krystalltafel. Die Auflösung der schon gebildeten Krystalle und die Aenderung der Hohlräume im Innern hängt von der Flüssigkeitsströmung der wasserreichen und der alkoholreichen Salzlösungen verschiedener Concentration ab, und von den Ausbreitungswirbeln, die bei Gegenwart von Alkohol auftreten, wie ich oben nachgewiesen habe.

O. Lehmann[1]) hat das Wachstum der Krystalle erklärt durch die Ausbreitung der concentrirten Salzlösung auf der Oberfläche der schon gebildeten Krystallflächen, welche die salzärmere Lösung von dieser Oberfläche verdrängt. Er hat ferner auf das auch schon von Frankenheim beobachtete, zuweilen sehr regelmässige Pulsiren im Wachstum der Krystalle hingewiesen und den Einfluss kleiner Luftblasen am Ende langgestreckter Krystalle auf das Wachstum derselben bemerkt. Die Flüssigkeit von geringerem Salzgehalt, welche Salz an die Krystallfläche abgegeben hat, breitet sich an der Oberfläche der Luftblase aus, wird dadurch von der Krystallfläche fortgeführt und durch übersättigte Salzlösung ersetzt und damit der Krystallfläche neues Baumaterial zugeführt.

Da Luftblasen sich an der gemeinsamen Grenze heterogener Flüssigkeiten ausscheiden, so kann die Luftblase am Ende der Krystallnadel davon herrühren, dass die Endfläche des wachsenden Krystalls mit ölartiger Flüssigkeit überzogen ist. Dadurch wird die Luftblase auch an der Endfläche festgehalten.

Ich habe in den Krystallen Hohlräume ähnlicher Form, wie bei Gegenwart von Alkohol, auch ohne Alkohol bei Gegenwart von reinem Wasser erhalten, und schliesse daraus,

1) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 355 u. 715. 1888; Zeitschr. f. Krystallographie 1. p. 476. 1877.

dass auch hier nahe der Oberfläche der festen Krystallmasse eine Oberflächenspannung der gemeinsamen Grenze zweier Flüssigkeiten gewirkt haben muss.

Jedes Salz giebt mit Wasser zwei Lösungen. Eine grosse Menge salzarmer Lösung B, die gewöhnliche Salzlösung, und eine kleine Menge salzreicher Lösung A, ähnlich wie wir es später bei Lösungen der Colloide in Wasser kennen lernen werden.

Die beiden wässerigen Lösungen desselben Salzes, die salzreiche A und die salzarme B, haben an ihrer gemeinsamen Grenze eine Oberflächenspannung α_{AB}, ebenso wie die colloidreiche und die colloidarme Lösung eines Colloids in Wasser. Zwischen gewöhnlichen Lösungen und colloidalen Lösungen giebt es alle möglichen Uebergänge. Sie unterscheiden sich nur durch die Menge Salz oder Colloid, welche in der concentrirten Lösung A und der verdünnten Lösung B enthalten ist, und durch das Verhältnis dieser Mengen. Aus der salzreichen Lösung A des Salzes in Wasser scheiden sich die festen Krystallmassen ab. Diese ölartige Flüssigkeit A bildet zuerst flüssige zusammenhängende Blasen oder Schaumwände, die später erstarren bei weiterem Wasserverlust, ebenso wie ihr Inhalt. Krystalle sind erstarrte Schaummassen.

Mit der ölartigen Flüssigkeit A sind die erstarrten Schaumwände oder Krystallflächen überzogen und auf ihnen wird sich weniger concentrirte Salzlösung um so leichter ausbreiten, je concentrirter sie ist, entsprechend den Beobachtungen von O. Lehmann.

Wenn neue Krystallmassen sich anlagern, so fliesst die Flüssigkeit A mit den Schaumwänden von A, die Flüssigkeit B mit dem aus Flüssigkeit B bestehenden Inhalt der Schaumzellen zusammen. Beide können bei weiterer Wasserabgabe erstarren. Uebrigens können der Natur der Grenzflächenspannung entsprechend die Flüssigkeiten A und B ihre Rolle bei der Schaumbildung vertauschen und es können auch die Schaumwände aus salzarmer Flüssigkeit B und der Inhalt der Schaumzellen aus salzreicher Flüssigkeit A bestehen.

Die Grenzflächenspannung der, vielleicht unsichtbaren, Schaumwände gegen die umgebende Flüssigkeit kann durch kleine Mengen fremder Beimengungen stark geändert werden, ebenso deren Viscosität und Erstarrungstemperatur. Damit

wird sich der Neigungswinkel der ungleich zusammengesetzten Schaumwände und die vorübergehende Form ändern, in welcher die Zellen erstarren vor Erreichung des durch die Oberflächenkräfte bedingten Gleichgewichtszustandes.

Dadurch wird es verständlich, dass kleine Beimengungen die Krystallwinkel eines Salzes ändern (Frankenheim)[1]; dass wässerige Bittersalzlösung bei Gegenwart von Borax gute Krystalle, ohne Borax verkümmerte Krystalle liefert (von Hauer)[2]; dass Kochsalz in Würfeln und bei Gegenwart von Harnstoff in Octaedern aus wässerigen Lösungen sich abscheidet (O. Lehmann).[3] Sehr kleine Mengen fremder Substanz genügen, sind aber notwendig, um den unsichtbaren Schaumwänden die betreffenden Neigungswinkel zu geben, die die Ausbildung einer bestimmten Krystallform möglich machen oder erleichtern.

Es wird weiter verständlich, dass aus wässerigen Salzlösungen an einer alten Krystallfläche neue Krystalle orientirt abgeschieden werden, nicht bloss wenn sie isomorph mit dem alten Krystall sind, sondern auch, wenn sie in einem anderen Krystallsystem krystallisiren, wie der alte Krystall. Frankenheim[4]) hat gefunden, dass sich aus wässeriger Jodkaliumlösung auf frischen Spaltflächen von zweiaxigem Glimmer reguläre Octaeder in orientirter Lage ansetzen, auf Glasflächen aber würfelförmige Krystalle in beliebiger Lage.

Die alte Vorstellung von Bravais[5]) und L. Sohncke[6]), welche die Krystalle als regelmässige netzförmige Anordnungen kleinster Teilchen, als Raumgitter, auffasst, ist mit dem Aufbau der Krystalle aus unsichtbaren Schaumzellen wohl vereinbar, wird dadurch nicht umgestossen, sondern nur modificirt. In den Durchschnittspunkten der Schaumkanten werden Fremdkörper festgehalten werden und dann netzförmig angeordnet sein.

1) M. L. Frankenheim, Pogg. Ann. **111.** p. 35. 1860.

2) K. von Hauer, Verh. d. K. K. geol. Reichsanstalt Wien. p. 315—321. 1878.

3) O. Lehmann, Molecularphysik **1.** p. 300. 1888.

4) M. L. Frankenheim, Pogg. Ann. **37.** p. 521. 1836; **111.** p. 39. 1860.

5) A. Bravais, Journ. de l'école polytechn. **19.** p. 1—128. 1850.

6) L. Sohncke, Verh. d. naturw. Ver. in Karlsruhe p. 1—84. 1876; Entwickelung einer Theorie der Krystallstructur. 8°. p. 1—245. 1879.

Auch wenn man den Krystallisationsprocess zur Gewinnung chemisch reiner Substanzen benutzt hat und weiter benutzen wird, so können dem Chemiker die kleinen Mengen fremder Substanz, welche die Bildung der Schaumwände aus ölartiger Flüssigkeit und damit die Bildung der Krystalle ermöglicht haben, wohl entgangen sein. Um so leichter, als man deren Einfluss bisher eigentlich nur gelegentlich beobachtet, aber nicht systematisch untersucht hat.

Wie die Lage der ebenen Krystallflächen und deren Neigungswinkel von der Oberflächenspannung der Schaumwände abhängen, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Uebrigens scheinen die unsichtbaren Schaumzellen der Krystalle nicht geschlossen zu sein, sondern offene Zellen, die miteinander in Verbindung stehen. Entweder sind die festen Schaumwände gebrochen oder die Schaumzellen bestehen aus verzweigten Canälen, wie bei Kieselsäureschäumen (vgl. folgenden Abschnitt IV, § 70, Fig. 95). Für offene Schaumzellen sprechen die optischen Veränderungen, welche Rinne[1]) bei Heulandit durch Austrocknen fand, und welche ähnlich den Aenderungen der optischen Eigenschaften von Leimgallerte sind, der man Wasser entzieht, wie ich weiter unten zeigen werde. Beide zeigen nebeneinander Partien mit positiver und negativer Doppelbrechung. Aehnliche Aenderungen zeigen nach den Untersuchungen von Rinne[2]) und Friedel[3]) alle Zeolithe, wenn man ihnen durch Austrocknen, Erwärmen oder Einwirkung von Schwefelsäure Wasser und andere Bestandteile entzieht und diese in den porösen Krystallplatten durch andere Flüssigkeiten oder Gase ersetzt. Da die optische Doppelbrechung mit der Natur der absorbirten Gase oder Flüssigkeiten wechselt, so müssen beide, das Gerüst der Schaumwände und der Inhalt der zusammenhängenden Schaumzellen, die optischen Eigenschaften der Krystalle bestimmen.

Für unsichtbare Hohlräume und zusammenhängende Massen klebriger Flüssigkeit im Innern der Krystalle sprechen auch die Versuche von Warburg und Tegetmeyer[4]) über

1) F. Rinne, N. Jahrb. f. Mineral. 1. p. 24. 1892
2) F. Rinne, N. Jahrb. f. Mineral. 2. p. 28. 1897.
3) G. Friedel, Bull. Soc. Franç. d. Mineral. 19. p. 94. 1896.
4) E. Warburg u. T. Tegetmeyer, Gött. Nachr. p. 20. 1888.

die elektrolytische Leitung des Bergkrystalles bei 225°. Die Schaumwände oder der Inhalt der Schaumzellen enthält hiernach ausser reiner Kieselsäure auch noch ein Natriumsalz als klebrige Flüssigkeit. Nach der chemischen Analyse enthält der Quarz höchstens $^1/_{2300}$ seines Gewichtes Na_2SiO_3. Verschiedene Varietäten des Bergkrystalles zeigten verschiedenen elektrischen Widerstand.

Schon Reusch[1]) hat darauf hingewiesen, dass die der Krystallfläche nächstanliegende Flüssigkeit gegen den Krystall hin aus Schichten von wachsendem Stoffgehalt besteht; dass beim Wachsen der Krystalle die an den Flächen abgelagerten Teilchen bei Entfernung des Lösungsmittels eine erhebliche Contraction zeigen und hierdurch die Flächen, an welche sie sich anlegen, in tangentiale Spannung versetzen. Diese Qualität würde gewöhnlich den Colloiden zugeschrieben, es sei aber denkbar, dass dieselbe Qualität, wenn auch in geringerem Grade, gewissen Krystalloiden zukomme.

Auch C. Klein[2]) sagt ausdrücklich, dass bei den Erscheinungen der secundären oder Spannungsdoppelbrechung die Form das den optischen Abnormitäten Gestalt Verleihende ist. Dass beim Act der Krystallisation in einem kurzen Zeitmoment beim Festwerden nicht nur eine Contraction der Masse ähnlich den Colloiden stattfindet, sondern auch die Gestalt des vorhandenen Körpers selbst einen Einfluss auf diese Contraction geltend macht, der auf einer gegebenen Fläche nach Art ihrer Umgrenzungselemente . . . nach Temperatur und Concentration der Lösung verschieden, differente Effecte äussern wird und gleiche nur unter gleichbleibenden Bedingungen erzeugt. Klein[3]) nimmt einen Zustand des Erweichens der festen Körper vor dem Flüssigwerden an. Krystallisirte Körper und Colloide unterscheiden sich durch die Stärke dieses Zustandes.

Die von Pekelharing, A. Wichmann[4]) u. a. untersuchten Krystalle von Eiweiss, welche aus Lösungen von Ammoniumsulfat erhalten wurden, oder die Krystalle von Oxyhämoglobin

1) E. Reusch, Pogg. Ann. **132.** p. 621. 1867.
2) C. Klein, Gött. Nachr. p. 560. 1882.
3) C. Klein, Neues Jahrb. f. Mineral. **1.** p. 240. 1884.
4) A. Wichmann, Zeitschr. f. physiol. Chem. **27.** p. 581 u. 588. 1899.

von A. Schwantke[1]) haben wechselnde und oft schwache Doppelbrechung, saugen wie die von O. Lehmann[2]) untersuchten organischen Verbindungen begierig Farbstoffe auf und quellen auf mit Veränderungen der Krystallform.[3]) Dabei geht die positive Doppelbrechung durch einen isotropen Zustand in negative Doppelbrechung über[4]), wie ich dies auch beim Aufquellen oder Eingehen (Schrumpfen) von Leimgallerte beobachtet habe und später ausführlicher beschreiben werde.

Die Eiweisskrystalle stehen in der Mitte zwischen den Sphärokrystallen zweiter Klasse, den Myelinformen oder Trichiten und den gewöhnlichen Krystallen. Sie zeigen die Eigenschaften eines Schwammes oder Gerüstes von aneinander gereihten Schaumzellen, deren Wände ausser dem Eiweiss auch noch Ammoniumsulfat enthalten werden, da dieses zur Krystallbildung notwendig ist, wie Hofmeister[5]) zuerst gezeigt hat.

Ich vermute, dass sich diese Eiweisskrystalle und die Krystalle von Leim, welche ich weiter unten beschreiben werde, hauptsächlich durch die erheblichere Grösse der Schaumzellen und die längere Dauer des flüssigen Zustandes der Schaumwände von den gewöhnlichen Krystallen unterscheiden.

§ 60. *Resultate.*

1. Die Oberflächenspannung der gemeinsamen Grenze von Aether und Wasser beträgt an einer frischen Grenzfläche 1,25 mg/mm und nimmt mit der Zeit ab, in drei Stunden um 33 Proc., indem das Wasser Aether und der Aether Wasser aufnimmt.

2. Die Oberflächenspannung an der Grenze von Alkohol und Wasser ist sehr klein, nimmt mit der Berührungzeit beider Flüssigkeiten ab, bedingt die Wellen- und Schraubenlinien eines dünnen Wasserstrahles, der langsam in Alkohol einfliesst, und wird sehr bald Null.

---

1) Arthur Schwantke, Zeitschr. f. physiol. Chem. **29.** p. 486. 1900.

2) O. Lehmann, Wied. Ann. **51.** p. 52. 1894.

3) Vgl. die Zusammenstellung der Literatur bei Fr. N. Schulz, Krystallisation von Eiweissstoffen. 8°. p. 10 u. 35. Jena 1901.

4) A. Gürber, Verhandl. phys.-med. Ges. Würburg **29.** p. 117. 1895; A. Wichmann, l. c. p. 588.

5) F. Hofmeister, Zeitschr. f. physiol. Chem. **14.** p. 166. 1899.

3. Wässerige Salzlösungen (von Kupfersulfat, Mangansulfat, Aluminiumsulfat, Ammoniumsulfat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Alaun, Salmiak) haben an der Grenze mit Alkohol eine Oberflächenspannung, deren Grösse 0,3 mg/mm oder kleiner ist und mit der Concentration der Salzlösung und des Alkohols abnimmt.

4. Unter dem Einfluss dieser Grenzflächenspannung bilden die aus wässerigen Salzlösungen bei Zusatz von Alkohol in kurzen Zwischenräumen abgeschiedenen wasserreichen und alkoholreichen Salzlösungen zahlreiche Tropfen und Blasen, in denen wieder einzelne oder aneinander hängende Blasen (Schaumzellen) aus alkoholreicher oder wasserreicher Salzlösung verteilt sind. Dabei bilden sich zuerst Röhren parallel dem Umfang und parallel dem Radius der Tropfen in regelmässiger Verteilung, die dann später durch Grenzflächenspannung Anschwellungen und Einschnürungen bekommen oder in einzelne kugelförmige Blasen zerfallen.

5. Diese Blasen können Wasser aufnehmen und aufquellen, oder Wasser abgeben an den umgebenden Alkohol und kleiner werden, oder zu Krystallmassen erstarren. An den mehr oder weniger deformirten Krystallmassen ist noch die ursprüngliche Gestalt der flüssigen Blasen und Schaumzellen zu erkennen, aus denen sie entstanden sind.

6. Ein Krystall kann bei seinem Entstehen die übersättigte Salzlösung im Innern einer Nachbarblase durch Contact zum Krystallisiren bringen, die dann zu gleich orientirten Krystallen erstarrt. Eine Reihe Blasen kann auf diese Weise, eine nach der anderen, in feste Krystalle übergehen. Die aus den einzelnen Blasen erstarrten Krystallmassen können aneinander hängende oder voneinander getrennte gleich orientirte Krystallmassen bilden.

7. Wasser und wässerige Lösungen von Salz und Alkohol breiten sich an der Grenze von Salzlösung und Alkohol mit grösserer Concentration aus, erregen Ausbreitungswirbel, wirbeln die in der Flüssigkeit schwebenden Tropfen, Blasen oder aus ihnen abgeschiedenen Krystalle herum oder führen sie nach der wässerigen Salzlösung hin, oder vereinigen sie zu grösseren Tropfen oder Blasen, oder sammeln sie an bestimmten Stellen an.

8. Die grossen, kleinen oder unsichtbaren Schaumkammern mit flüssigen oder von festen Krystallen durchsetzten oder aus festen Krystallen bestehenden Wänden können gleich oder verschieden orientirte Krystallmassen in ihrem Innern oder in den kleinen Zellen der Schaumwände enthalten.

9. Die Schaummassen eines Salzes mit Wasser und Alkohol bilden Sphärokrystalle erster und zweiter Klasse (§ 42) mit dunklem Kreuz, mit und ohne dunkle Ringe, mit positiver, negativer oder indifferenter Doppelbrechung wie die Sphärokrystalle aus Calciumcarbonat (§ 35—43) oder Myelinformen, wie die Myelinformen der Oelsäureschäume oder wie die Stärkekörner.

10. Bei einem Teil der Sphärokrystalle rührt die Doppelbrechung her von den in den Schaumwänden verteilten festen Krystallen.

11. Die optische Doppelbrechung mit positivem oder negativem Charakter bei demselben Salze, zum Teil bei demselben Sphärokrystalle, weist darauf hin, dass ein Teil der Schaumwände aus fester amorpher Substanz oder sehr klebriger Flüssigkeit besteht, die durch Zug- oder Druckkräfte beim Aufquellen und Eingehen der Schaumzellen gedehnt oder comprimirt und dadurch doppeltbrechend geworden sind.

12. Die Krystallskelette oder Tannenbäume entstehen aus ölartiger Flüssigkeit A und wässeriger Flüssigkeit B mit Grenzflächenspannung an der gemeinsamen Grenze, indem die Flüssigkeit A hohle Röhren, Blasen und Schaumzellen in der Flüssigkeit B bildet. An die erstarrten und von strömender Flüssigkeit durchbrochenen Röhrenwände des Hauptstammes und der Seitenäste setzen sich die neuen noch flüssigen Wände der Seitenäste oder Tannennadeln normal an. Bei schief angesetzten Seitenästen und Tannennadeln müssen die Wände aus ölartiger Flüssigkeit verschiedene Oberflächenspannung gehabt haben oder erstarrt sein, ehe die durch die Grenzflächenspannung bedingte Gleichgewichtslage erreicht war.

13. Gekrümmte oder schraubenförmige Krystalle sind aus Röhren oder Schaumzellen mit flüssigen Wänden von ölartiger Flüssigkeit entstanden. Die Wände oder der Inhalt der Röhren und Schaumzellen ist später zu Krystallen erstarrt, an denen sich noch die etwas geänderte Gestalt der Flüssigkeit erkennen lässt, aus der sie entstanden sind.

14. Trichiten bestehen aus Büscheln haarförmiger Krystallnadeln, hohlen Röhren mit Schaumzellen in den Wänden. Aehnlich wie bei den Sphärokrystallen scheiden sich aus einer Kugel oder Linse ölartiger Flüssigkeit, vielleicht durch Aufnahme kleiner Mengen fremder Substanz, Röhren, Blasen oder Schaumzellen periodisch ab, parallel dem Umfang oder parallel dem Radius der Linse in regelmässiger Verteilung. Die Nadeln wachsen, indem sich an die Spitze der Nadel neue Substanz ansetzt.

15. Ein Salz bildet mit Wasser eine kleine Menge salzreicher Lösung *A* und eine grosse Menge salzarmer Lösung *B* mit merklicher Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze, ähnlich wie ein Colloid.

16. Die Krystalle entstehen aus einer Gallerte, oder aus unsichtbaren Schaumzellen mit ursprünglich flüssigen Wänden aus ölartiger salzreicher Flüssigkeit *A*, gefüllt mit salzarmer Flüssigkeit *B*, welche beide später unter Wasserabgabe erstarren.

17. Es ist wahrscheinlich, dass kleine Mengen fremder Substanz die Bildung und Neigungswinkel der Schaumwände aus ölartiger salzreicher Flüssigkeit *A* und die Form der Schaumzellen wesentlich beeinflussen.

18. Die Krystalle von Eiweiss und Oxyhämoglobin stehen in der Mitte zwischen den Sphärokrystallen zweiter Klasse, Myelinformen oder Trichiten und den eigentlichen Krystallen.

Heidelberg, den 9. Februar 1902.

(Eingegangen 13. Mai 1902.)

2. *Anwendungen der Statik und Dynamik monocyklischer Systeme auf die Elasticitätstheorie; von H. Reissner.*

H. Hertz hat in seinem vielbesprochenen Buche über „Die Principien der Mechanik" ein Schema für die Ableitung aller Naturkräfte aus der Trägheit beschleunigter, durch geometrische Bedingungen verbundener Massenpunkte der Nachwelt zur Ausfüllung übergeben.[1]) Insbesondere lässt er die Kräftefunctionen der Physik aus den sichtbaren Wirkungen verborgener cyklischer Systeme hervorgehen, ohne jedoch durch greifbare Anwendungen den philosophischen oder heuristischen Wert dieses Schemas vor Augen zu führen.

Allerdings waren mechanische Analogien zu physikalischen Vorgängen schon vor der durch ihn erfolgten Aufstellung jenes umfassenden Systems einer rein mechanischen Physik in Andeutungen in Maxwell's Lehrbuch über Elektricität und Magnetismus, in Helmholtz' Abhandlungen über die Statik monocyklischer Systeme, in Routh's[2]) und Thomson und Tait's[3]) Arbeiten über verborgene Coordinaten, schliesslich fast gleichzeitig mit Hertz in J. J. Thomson's Anwendungen der Dynamik auf Physik und Chemie gegeben worden. Während aber die genannten Autoren kein Bedenken darin fanden, den Begriff der potentiellen, nicht weiter zurückführbaren Energie, wo er ihnen bequem war, anzuwenden, leugnet Hertz grundsätzlich die elementare Bedeutung dieser Energieart und fordert ihre Ableitung aus dem in seinen „Principien" allein zulässigen Grundbegriff der kinetischen Energie.

In der Vorrede zu den Principien der Mechanik hat schon Helmholtz, trotzdem ihm ja deren Ideen am allernächsten lagen, die Ansicht ausgesprochen, dass es noch einer grossen Vorstellungskraft der Physiker bedürfen würde, um aus den dort entwickelten Grundlagen Erklärungen für die einzelnen Abschnitte der Physik auch nur in den einfachsten Fällen zu geben.

1) L. Boltzmann, Ann. d. Phys. 1. p. 673. 1900.

2) E. J. Routh, Dynamics of a system of rigid bodies 1. p. 335 bis 338. 1897.

3) Sir. W. Thomson u. Tait, Natural philosophy 1. § 318ff. 1896.

Die Zeit hat ihm insofern Recht gegeben, als in den acht Jahren seit dem Erscheinen jenes Buches fast nur kritische und systematische Studien[1]) und keine Anwendungsergebnisse durch dasselbe hervorgerufen worden sind.

Die etwas concretere Fälle behandelnden Arbeiten von Reiff und Fischer hingegen beruhen auf Missverständnissen. Letzterer insbesondere macht den grundsätzlichen Fehler, die energiezerstreuende Reibung bei dem Aufbau eines cyklischen Systems zu benutzen, wovor sich schon Boltzmann in seinen Beispielen zu cyklischen Systemen ausdrücklich verwahrt hat[2]), da ja die Eigenschaften der Reibung erst aus denjenigen cyklischer Systeme gedeutet werden sollen.

Immerhin hat man von anderer Seite her einer gewissen Klasse von cyklischen Systemen, nämlich den Kreiseln oder Gyrostaten, einige Aufmerksamkeit zugewendet und durch ihre Eigenschaften optische Erscheinungen dem Verständnis näher zu bringen gewusst, wie u. a. die Arbeiten von Lord Kelvin und Larmor über transversale Wellen in einem gyrostatischen Medium[3]) und diejenige von Hasenöhrl über die Bewegungen einer Kette von Gyrostaten[4]) beweisen. Auch die Herren Klein und Sommerfeld stellen die Verwertung ihrer Kreiseltheorie für die kinetische Theorie der Materie in Aussicht.

Nach diesen Arbeiten scheint es, als ob man von den besonderen Bewegungsgesetzen des starren Körpers und nicht von den allgemeinen Hertz'scher discreter Punktsysteme alles erwartete. Freilich würde in dieser Auffassung weniger ein Gegensatz, als eine, wie Verfasser glaubt, unnötige Specialisirung liegen, da sich ja der starre Körper als der Grenzfall eines unveränderlichen Punktsystems auffassen lässt. Wenn dagegen in einem kürzlich erschienenen Referat über die Ar-

1) O. Hölder, Göttinq. Nachr. Heft 2. p. 122. 1896; L. Boltzmann, Ber. d. Math. Ver. 7. p. 76. 1898; A. Brill, Ber. d. Math. Ver. 8. p. 200. 1899; R. Reiff, Ann. d. Phys. 1. p. 225. 1900; V. Fischer, Zeitschr. f. Math. u. Phys. 47. p. 1. 1902; J. Königsberger, Principien der Mechanik.

2) L. Boltzmann, Crelle's Journal 98. p. 68. 1885.

3) J. Larmor, Math. Soc. 23. p. 127—135. 1892; W. Thomson, Proc. Ed. 17. p. 127—132. 1890.

4) F. Hasenöhrl, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 107. IIa. p. 1015—1034. 1898.

beiten von Bjerknes über hydrodynamische Fernkräfte[1]) behauptet wird, dass durch Bjerknes' Theorien die Kräftefunctionen durch verborgene Bewegungen dargestellt würden, so ist demgegenüber zu bemerken, dass die von Bjerknes angewandten Pulsationen und Oscillationen elastische Kräfte voraussetzen, also jedenfalls durchaus nichts mit Hertz'scher Mechanik zu thun haben.

Ganz ablehnend hat sich Poincaré[2]) diesen Versuchen einer mechanischen Naturauffassung gegenübergestellt. In seinen Vorlesungen über Thermodynamik hat er zu beweisen gesucht, dass die cyklischen Systeme von Helmholtz, welche ja dieselben wie die von Hertz sind, bei der allgemeinen Anwendung auf die Darstellung der Temperaturgrösse und den vorgeschriebenen einseitigen Wert der Entropieänderung versagten. Seine Beweise beruhen jedoch, wie aus der folgenden Darstellung hervorgeht und sich auch im Einzelnen zeigen lässt, auf Schlüssen, die einer genaueren Betrachtung nicht Stich halten.[3])

1) J. Bjerknes, Vorl. üb. hydr. Fernkräfte, Leipzig 1900; Referat darüber: Arch. d. Math. u. Phys. 3. p. 159. 1902.

2) H. Poincaré, Compt. rend. 108. p. 550—553. 1889; vgl. auch Thermodynamique p. 406, 418. 1892.

3) H. Poincaré, Thermodynamique p. 406 ff., p. 418 ff. 1892.

Hr. Poincaré will dort, p. 406, beweisen, dass die Temperatur bei allen monocyklischen Systemen mit der Energie identisch sein muss. Der Hauptschritt seines Beweises besteht darin, dass er zwei auf gleicher Temperatur gehaltene monocyklische Systeme wie ein einziges monocyklisches behandelt. Das wäre nur dann erlaubt, wenn die Temperaturgleichheit durch eine Gleichung zwischen den Coordinaten ausgedrückt würde. Dieselbe wird aber vielmehr ausgedrückt durch eine im allgemeinen nicht lineare Gleichung zwischen den Aenderungsgeschwindigkeiten der cyklischen Coordinaten und den sichtbaren Coordinaten. Die Temperaturgleichheit stellt also keine geometrische Bedingung im Hertz'schen Sinne, auch keine nicht holonome dar und es ist nicht erlaubt, durch die Bedingung der gleichen Temperatur zwei monocyklische Systeme zu einem monocyklischen zu vereinigen. Es müsste ja auch nicht nur bei langsamen, sondern auch bei beliebig schnellen Zustandsänderungen dauernde Temperaturgleichheit erzwungen werden können, wenn letztere eine geometrische Bedingung, die zwei monocyklische Systeme zu einem monocyklischen vereinigt, vorstellte. In Wirklichkeit ist aber Temperaturgleichheit ein nach unendlich langer Zeit eintretender Grenzzustand.

Auf p. 418 wird weiterhin von Hrn. Poincaré darzuthun versucht, dass im Gleichgewichtszustand eines beliebigen cyklischen Systems die Entropie

Verfasser hat vielmehr gerade die Andeutungen, die Helmholtz über die Anwendungen der Statik monocyklischer Systeme auf die Wärmetheorie gemacht und die Hertz in seinem Werke verwertet hat, eines weiteren Ausbaues und einer Ausdehnung auf elastische Körper in einer mit der Erfahrung übereinstimmenden Weise für fähig gehalten und sie als den besten und zunächst liegenden Angriffspunkt zu einer Belebung des Helmholtz-Hertz'schen Schemas für die Auseinandersetzungen der vorliegenden Arbeit gewählt. In derselben wird versucht, die thermoelastischen Eigenschaften der Gase, Flüssigkeiten und festen Körper als die statischen Eigenschaften monocyklischer Systeme, ihr Abweichen vom vollkommen elastischen Verhalten, das sich in der bleibenden Deformation, der inneren Reibung, der elastischen Nachwirkung und überhaupt der Nichtumkehrbarkeit elastischer Zustandsänderungen ausspricht, als die notwendigen Abweichungen des gewählten dynamischen Modells vom vollkommen cyklischen Verhalten zu deuten.

Es ist Verfasser allerdings bei festen Körpern nur für adiabatische Zustandsänderungen, über deren mechanische Bedeutung kein Zweifel sein kann, gelungen, die Gleichungen für die innere Reibung, die elastische Nachwirkung und die bleibende Deformation aufzustellen. Für isotherme Zustandsänderungen erhebt sich die Frage nach der Rolle der Temperatur im kinetischen Sinne, die deswegen für diese irreversiblen Vorgänge sehr schwierig zu beantworten sein wird, weil Energie, Entropie, Druckkräfte und überhaupt der Zustand eines unvollkommen elastischen Körpers durch Angabe der Deformation und der Temperatur noch nicht allein bestimmt sind, sondern erst durch die Kenntnis seiner Deformations- und Temperaturvergangenheit vollständig sich offenbaren und die bekannte Grösse dQ/ϑ kein vollständiges Differential mehr zu sein braucht. Im Sinne des dynamischen

kein Maximum sein kann. Als hauptsächliches Beweismoment wird benutzt, dass im Falle des Gleichgewichtes die Aenderungsgeschwindigkeiten sämtlicher Coordinaten verschwinden müssen. Das trifft aber nur für die Parameter zu und nicht für die cyklischen Coordinaten, deren Aenderungsgeschwindigkeiten für das *cyklische* Gleichgewicht nicht gleich Null, sondern constant zu setzen sind.

Modells können wir dasselbe ausdrücken, indem wir sagen, dass zur Bestimmung des Bewegungszustandes des nicht vollkommen cyklischen Systems nicht nur die Kenntnis der Parameter und der cyklischen Intensität, sondern auch die der verborgenen Coordinate gehört.

Dass es möglich sein müsste, die Elasticität als eine Art der Bewegung darzustellen, hat schon Lord Kelvin in einem seiner populären Vorträge behauptet und durch Versuche die quasielastischen Eigenschaften von Wirbelringen, rotirenden, endlosen Ketten und Kreiseln gezeigt.

Die Lösung der dort gestellten Aufgabe, die hier angebahnt wird, stellt ein Gegenstück zur klassischen Moleculartheorie der Elasticitätslehre dar. Durch dieselbe wird bekanntlich die Frage beantwortet, welche Fernkräfte in einem System von Massenpunkten herrschen müssen, damit dasselbe wie ein elastischer, quasicontinuirlicher Körper erscheine und hier wird untersucht, welcher Bewegungszustand und welche geometrischen Bedingungen in einem solchen System vorhanden sein müssen, um die der Erfahrung entsprechenden elastischen Wirkungen zu entfalten.

Man weiss, dass die von Navier, Poisson, Lamé[1]), Voigt u. a. aufgestellte Moleculartheorie, sofern sie nicht nur Fernkräfte, sondern auch Fernkräftepaare in den Kreis ihrer Betrachtung zieht, in der Lage ist, die Constanten der Krystallelasticität abzuleiten und die Asymmetrieverhältnisse darzustellen. Für die Erscheinungen der Thermoelasticität, der elastischen Nachwirkung, der bleibenden Deformation, der inneren Reibung und der Abhängigkeit des elastischen Widerstandes von dem zeitlichen Verlauf der Deformation lässt sie sich quantitativ nur sehr künstlich und ohne greifbare Ergebnisse anwenden.

Die kinetische Elasticitätstheorie der folgenden Entwickelungen hingegen lässt einen unbeschränkten Spielraum für die Werte der 21 Elasticitätsconstanten, ersetzt für die thermoelastischen, reversiblen Erscheinungen die Hauptsätze der Wärmetheorie und giebt für die nicht umkehrbaren, mit endlicher Geschwindigkeit verlaufenden Vorgänge — allerdings

1) Vgl. den Literaturnachw. in W. Voigt, Gött. Nachr. Heft 2. 1900.

bis jetzt nur für die adiabatischen — die analytische Form, durch die sie sich beherrschen lassen müssen, wenn sie überhaupt dem System der Hertz'schen Mechanik angehören sollen.

Zu beachten ist auch die Stellung, die das cyklische System einer bekannten Schwierigkeit der kinetischen Gastheorie, die von Hrn. Zermelo[1]) aufgedeckt worden ist, gegenüber einnimmt. Es muss nämlich ein System einer endlichen Anzahl vollkommen elastischer Massen, das sich in einem geschlossenen Raume mit starren, glatten Wänden befindet, in jeden beliebigen Anfangszustand nach einer endlichen Zeit wieder zurückkehren, d. h. also, vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie, ein in einem sonst leeren Raume mit starren, glatten Wänden sich ausdehnendes Gas müsste nach einer gewissen Zeit wieder sein ursprüngliches Volumen annehmen.

Wenn nun auch der Widerspruch dieser Folgerung der Theorie mit der Beobachtung erledigt werden könnte durch die Aussage, dass starre, glatte Wände sich eben nicht herstellen lassen, so bleibt doch noch die bisher nicht befriedigend aufgeklärte Thatsache bestehen, dass bei einer solchen immerhin denkbaren Reflexion eines Gases das Volumen adiabatisch bei constanter Temperatur sich verkleinern, d. h. die Entropie adiabatisch abnehmen würde.

Die Lösung dieser Aufgabe über die Ausdehnung eines Gases ohne äussere Arbeit, auf die Verfasser von Hrn. Planck aufmerksam gemacht worden ist, kann auch mit Hülfe der Theorie des cyklischen Systems gewonnen werden und ergiebt bei vollkommen elastischem Stoss auf die Wandungen trotz der gleichzeitig wirkenden inneren Reibung dasselbe Resultat, wie die kinetische Gastheorie. Sie zeigt aber auch, dass dennoch der Entropiesatz nicht verletzt ist, denn derselbe sagt nur aus, dass es zwischen einem *Gleichgewichtszustand* grösseren Volumens zu einem *Gleichgewichtszustand* kleineren Volumens und gleicher Temperatur keinen adiabatischen Uebergang giebt und diese Forderung wird durch die erhaltene Lösung nicht umgestossen. Vielmehr wird man notwendig dazu geführt, zunächst die Entropie nur definirt zu lassen für

1) E. Zermelo, Wied. Ann. **57**. p. 485. 1896; **59**. p. 793. 1896; **60**. p. 392. 1897; L. Boltzmann, Wied. Ann. 57. p. 773. 1896; Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **106**. IIa. p. 12. 1897.

Gleichgewichtszustände, d. h. für verschwindend kleine Aenderungsgeschwindigkeiten der Parameter, in diesem Falle des Volumens. Da nun das Gas bei seinem Auftreffen auf die Begrenzung des Raumes eine endliche Geschwindigkeit besitzt, sagt der Vorgang der Rückkehr zum Anfangszustand nichts gegen den Entropiesatz aus.

Will man jedoch den Entropiebegriff für beliebige Zustände erweitern, so lässt die Betrachtung des dynamischen Modells erkennen, dass derselbe auch von den Aenderungsgeschwindigkeiten der Parameter in diesem Falle des Volumens abhängig gemacht werden muss und erlaubt die Form dieser Abhängigkeit bei idealen Gasen festzustellen. Für unendlich langsame Processe muss natürlich der erweiterte Entropiebegriff mit dem ursprünglichen zusammenfallen.

Auf diese Weise wird nach Verfassers Ansicht der scheinbare Widerspruch der Theorie mit der Erfahrung aufgehoben, indem die so definirte Entropie bei allen beliebigen adiabatischen Behandlungen eines idealen Gases constant bleiben muss.

Verfasser ist der Ansicht, dass sich diese Berücksichtigung der Ausdehnungsgeschwindigkeit bei der Entropiegrösse auch im Rahmen der kinetischen Gastheorie vornehmen lässt.

Wie bekannt hat Hertz in den Principien der Mechanik nur Systeme discreter Punkte behandelt. Demgemäss soll auch im Folgenden das Volumenelement irgend eines Stoffes, sei er ein Gas, eine Flüssigkeit oder ein fester Körper als System discreter Punktmassen betrachtet werden. Wir setzen also voraus, dass dieses System zwar von endlicher Grösse aber von solcher Kleinheit gegenüber messbaren Dimensionen ist, dass als elastische Druckcomponenten in Wirklichkeit Mittelwerte aus sehr vielen Einzelkräften gemessen werden und dass die Continuität des elastischen Mediums nur eine scheinbare ist.

Das Volumenelement einer *elastischen Flüssigkeit* besitzt zwei Zustandsgrössen, das Volumen V und die absolute Temperatur ϑ. Das Volumen V ist in der mechanischen Auffassung als eine sichtbare, allgemeine Lagrange'sche Coordinate oder ein Parameter zu betrachten und der Druck P auf die Einheit der Oberfläche als die zugehörige, allgemeine

Kraft, oder wie Hertz sich ausdrückt, die Kraft nach dem Parameter V, da die gesamte äussere Arbeit durch das Product

$$\int_{V_0}^{V_1} P\,dV$$

dargestellt werden kann.

Soll die innere Energie der elastischen Flüssigkeit kinetisch gedeutet werden, so muss es mindestens noch eine verborgene Coordinate geben, durch deren Aenderungsgeschwindigkeit jene bedingt ist. Mehr als eine solche Coordinate einzuführen, hat jedoch keinen Zweck, wie sich zeigen lässt, da man dadurch keine grössere Allgemeinheit, sondern nur Unbestimmtheiten erhält. Unter der neu einzuführenden Coordinate $\mathfrak{p}$ möge etwa eine Winkelgrösse verstanden werden. Die Gesamtenergie des Systems mit den beiden Coordinaten V und $\mathfrak{p}$ muss dann immer in der Form erscheinen:

$$(1) \qquad \mathfrak{E} = \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{m}\,\mathfrak{a}\,\dot{\mathfrak{p}}^2 + \mathfrak{m}\,\mathfrak{c}\,\dot{\mathfrak{p}}\,\dot{V} + \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{m}\,\mathfrak{b}\,\dot{V}^2,$$

wo $\mathfrak{m}$ die Summe aller Massen des Systems und $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{c}$, $\mathfrak{b}$ im allgemeinen Functionen von V und $\mathfrak{p}$.

In Bezug auf jede dieser allgemeinen Coordinaten übt das System eine allgemeine, Lagrange'sche Kraft aus. Also:

$$(2) \qquad \begin{cases} P = +\dfrac{\partial \mathfrak{E}}{\partial V} - \dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \dot{V}}\right), \\ \mathfrak{P} = +\dfrac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \mathfrak{p}} - \dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \dot{\mathfrak{p}}}\right). \end{cases}$$

Es ist nun erfahrungsmässig die innere Energie einer vollkommen elastischen Flüssigkeit erstens unabhängig von der Ausdehnungsgeschwindigkeit, solange diese gewisse Grenzen nicht übersteigt, und zweitens nur abhängig von der Aenderungsgeschwindigkeit der verborgenen Coordinate und nicht von deren augenblicklichem Werte, weswegen dieselbe ja gerade verborgen bleibt.

Das heisst also, es muss sein

$\dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \dot{V}}\right)$ unendlich klein gegen $\dfrac{\partial \mathfrak{E}}{\partial V}$, solange $\dot{V}\infty$ klein gegen $\dot{\mathfrak{p}}$,

$\dfrac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \mathfrak{p}} = 0$, solange $\dot{V}\infty$ klein gegen $\dot{\mathfrak{p}}$.

Unter dieser Beschränkung können wir also setzen

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \dot{V}}\right) = 0, \quad \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \mathfrak{p}} = 0.^{1}) \tag{3}$$

Diese beiden Gleichungen enthalten nun gerade die von Helmholtz aufgestellte Definition des monocyklischen Systems. Durch dasselbe muss sich also der elastische Körper mechanisch nachbilden lassen können

Aus den Gleichungen (3) folgt:

$$\begin{cases} P = \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial V} = \frac{1}{2} \mathfrak{m} \frac{\partial \mathfrak{a}}{\partial V} \dot{\mathfrak{p}}^2, \\ \mathfrak{P} = -\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \dot{\mathfrak{p}}}\right) = -\dot{\mathfrak{q}}, \end{cases} \tag{4}$$

wo $\mathfrak{q} = \mathfrak{m}\mathfrak{a}\dot{\mathfrak{p}}$ das cyklische Moment.

Sowohl die Kraft nach dem Parameter, wie auch diejenige nach der cyklischen Coordinate leisten Arbeit. Verstehen wir, wie schon oben gesagt, unter der Arbeit der ersteren die äussere Arbeit, so müssen wir die Arbeit der zweiten als die Zuführung von Wärme auffassen. Danach ist sofort die adiabatische Zustandsänderung mechanisch definirt durch die Aussage, dass auf die cyklische Coordinate dauernd keine Kräfte wirken sollen, während die isotherme Zustandsänderung zu ihrer Begriffsbestimmung noch die Kenntnis der mechanischen Bedeutung der Temperatur verlangt.

Bei *vollkommenen Gasen*, die wir zuvörderst betrachten wollen, ist bekanntlich die absolute Temperatur proportional der inneren Energie, was sich durch die Gleichung ausdrückt:

$$u = c_v \vartheta, \tag{5}$$

wo u die Energie der Masseneinheit und c_v die specifische Wärme bei constantem Volumen.

Andererseits ist die Energie eines monocyklischen Systems

$$\mathfrak{E} = \tfrac{1}{2} \mathfrak{m}\mathfrak{a}\dot{\mathfrak{p}}^2. \tag{1a}$$

---

1) In ausführlicherer und schärferer Weise hat L. Boltzmann die Widerspruchslosigkeit der monocyklischen Definitionsgleichungen in seinen Vorlesungen über Maxwell's Theorie 1. p. 16. 1891 Leipzig, nachgewiesen.

Da $\mathfrak{E} = u \,.\, \mathfrak{m}$, wo $\mathfrak{m}$ die Masse des betrachteten Volumenelementes, so muss sein

$$\vartheta = \frac{\mathfrak{E}}{c_v \mathfrak{m}} = \frac{\frac{1}{2} \mathfrak{m} \alpha \dot{p}^2}{c_v \,.\, \mathfrak{m}},$$

oder

$$\tfrac{1}{2} \mathfrak{m} \dot{p}^2 = \vartheta \frac{c_v \,.\, \mathfrak{m}}{\alpha}.$$

Durch Einsetzung in Gleichung (4)

$$P = \mathfrak{m} c_v \vartheta \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial V},$$

und mit $V/\mathfrak{m} = v$

$$P = c_v \vartheta \frac{\partial \log \alpha}{\partial v}. \tag{4a}$$

Diese Gleichung zwischen Temperatur, Druck und Volumen muss mit der Zustandsgleichung des vollkommenen Gases identisch sein, d. h. es muss auch gelten

$$P = \frac{R}{m} \frac{\vartheta}{v}, \tag{4b}$$

wo R die Gasconstante, m das Moleculargewicht.

Demnach

$$c_v \frac{\partial \log \alpha}{\partial v} = \frac{R}{m} \frac{1}{v},$$

$$\log \alpha = \frac{R}{m c_v} \log v + \log \alpha.$$

Führt man noch die übliche Bezeichnung

$$\frac{R}{m c_v} = \frac{c_p - c_v}{c_v} = \gamma - 1$$

ein, so erhält man

$$\alpha = \alpha v^{\gamma - 1}. \tag{6}$$

Dieser Wert von α gilt allgemein für vollkommene Gase und die innere Energie desselben hat also den Wert

$$\mathfrak{E} = \tfrac{1}{2} \mathfrak{m} \alpha v^{\gamma - 1} \dot{p}^2. \tag{1b}$$

Man kann jetzt, ohne weiter zu der Erfahrung Zuflucht zu nehmen, auch die adiabatische Zustandsgleichung auf folgende Weise ableiten.

Die Bedingung der Adiabasie war, wie auf p. 52 festgesetzt, $\mathfrak{W} = - \dot{q} = 0$, d. h. $q = \text{const.} = \mathfrak{m} \alpha \dot{p} = q_0$.

Es ist also

$$\tfrac{1}{2} \mathfrak{m} \dot{p}^2 = \frac{q_0^2}{2 \mathfrak{m}} \frac{1}{\alpha}$$

und nach Einsetzung dieser Beziehung in die allgemeine Zustandsgleichung (4)

$$P = \frac{q_0^2}{2m} \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial V},$$

$$\frac{q_0^2}{2m} = \frac{m}{2} a_0^2 \dot{p}_0^2 = m c_v \vartheta_0 \alpha v_0^{\gamma-1},$$

wo ϑ_0 und v_0 die Anfangswerte der Temperatur und des specifischen Volumens

$$\frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial V} = \frac{1}{m} \frac{\gamma-1}{\alpha v^\gamma} \text{ nach Gl. (6)},$$

$$P = \frac{R}{m} \frac{\vartheta_0}{v_0} \frac{v_0^\gamma}{v^\gamma} = P_0 \frac{v_0^\gamma}{v^\gamma},$$

welch letzte Gleichung die bekannte Beziehung zwischen Anfangszustand, Druck und Volumen bei adiabatischer Zustandsänderung wiedergiebt.

Für das Verhalten der Gase kommt schliesslich noch die Entropiefunction S in Betracht. Dieselbe ist definirt durch das für eine unendlich langsame reversible Zustandsänderung betrachtete vollständige Differential:

$$dS = \frac{Q}{\vartheta} = \frac{\mathfrak{P} d\mathfrak{p}}{\vartheta}.$$

Da für vollkommene Gase $\vartheta = \mathfrak{E}/m c_v$, wird:

$$dS = \frac{Q}{\mathfrak{E}} m c_v.$$

Nach Hertz, Princ. d. Mech. § 584 wird danach

$$S = m c_v \log \frac{q^2}{q_0^2},$$

wo q_0 das cyklische Moment einer willkürlich gewählten Anfangslage und $q^2 = m^2 a^2 \dot{p}^2 = 2 m^2 \alpha v^{\gamma-1} \vartheta \,.\, c_v$, während

$$a = \alpha v^{\gamma-1}, \quad \dot{p}^2 = \frac{2 \vartheta c_v}{a}$$

einzusetzen ist, woraus sich ergiebt

$$S = m c_v \log (v^{\gamma-1} \,.\, \vartheta) - m c_v \log (v_0^{\gamma-1} \vartheta_0).$$

Dieser Wert stimmt natürlich mit dem bekannten Entropiewert für vollkommene Gase überein.

Um sich das monocyklische System, das als das dynamische Modell eines vollkommenen Gases hier auftritt, zu veranschaulichen, kann man sich die folgende Vorstellung machen.

Die Aenderungsgeschwindigkeit der cyklischen Coordinate möge eine Winkelgeschwindigkeit sein und das monocyklische

System wollen wir uns als den einfachsten Fall eines Centrifugalregulators vorstellen, d. h. als ein System von zwei Massenpunkten $m/2$, die durch je zwei Stäbe mit zwei anderen Punkten verbunden sind, um deren Verbindungslinie sie rotiren mit der Winkelgeschwindigkeit $\dot{p}$ (vgl. Fig. 1).

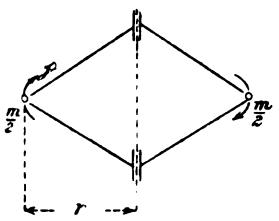


Fig. 1.

Die Energie dieses Systems kann für den Beharrungszustand angesetzt werden zu:

$$\mathfrak{E} = \tfrac{1}{2} m a \dot{p}^2,$$

wo m die Summe der rotirenden Massen und $a = r^2$ das Quadrat des Bahnradius bedeutet.

Geben wir nun, wie schon im Eingang betont, die Anschauung von der Continuität des Gases auf und fassen ein Volumenelement z. B. als ein Tetraeder auf, dessen sichtbare Massen aus vier Massenpunkten, die in den vier Ecken des Tetraeders angeordnet sind, bestehen, so muss also der oben betrachtete Centrifugalregulator so an diese vier Eckpunkte mit Hülfe starrer Verbindungen angeschlossen werden, dass $a = r^2$ den oben gefundenen Wert $\alpha v^{\gamma-1}$ erhält, dass also der gegenseitige Abstand der Regulatormassen immer proportional der $(\gamma-1)^{\text{ten}}$ Potenz des Tetraedervolumens bleibt.

Mit Hülfe der Statik monocyklischer Systeme können offenbar nur die statischen Erscheinungen elastischer Substanzen beschrieben werden. Mit *endlicher Geschwindigkeit* erfolgende Zustandsänderungen erfordern zur Beschreibung eine Erweiterung der Betrachtung des cyklischen Systems. Wir lassen demgemäss die Näherungsannahme der unendlich langsamen Zustandsänderung und damit die eine Grundannahme des cyklischen Systems

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \dot{p}}\right) = 0$$

fallen, während die andere

$$\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial p} = 0$$

bestehen bleiben muss, wenn die Eigenschaften eines Gases bei constantem Volumen und constanter Temperatur sich in der Zeit nicht ändern und nicht vom vorherigen Wege der Zustandsänderung abhängen sollen.

Durch eine solche Erweiterung gelangt man zu folgenden Werten für die Kraft in bez. auf die Volumenänderung bez. die verborgene Coordinate

$$(4c)\quad \begin{cases} P = \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial V} - \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \dot V}\right) = \frac{1}{2} m \frac{\partial a}{\partial V} \dot p^2 - \frac{1}{2} m \frac{\partial b}{\partial V} \dot V^2 \\ \qquad\qquad - m c \ddot p - m b \dot V, \\ \mathfrak{P} = -\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \dot p}\right) = -\frac{d}{dt}(q + m c \dot V) = -\frac{d}{dt}(m a \dot p + m c \dot V). \end{cases}$$

Damit in den obigen Bewegungsgleichungen nur messbare Grössen vorkommen, muss noch die Aenderungsgeschwindigkeit der cyklischen Coordinate durch die Temperatur und das Volumen ausgedrückt werden.

Es war

$$\dot p^2 = \frac{2 c_v \vartheta}{a} = \frac{2 c_v \vartheta}{\alpha v^{\gamma-1}} \text{ (vgl. p. 53).}$$

Dadurch nehmen Gleichungen (4c) die Form an

$$(4d)\quad \begin{cases} P = \frac{R}{m}\frac{\vartheta}{v} - \dot v\, m \sqrt{\frac{c_v}{2\alpha}}\, c\, v^{-\frac{1+\gamma}{2}} \vartheta^{1/2} - \dot v^2 \frac{m^2 c_v}{\alpha}\frac{\partial b}{\partial v} - \frac{\vartheta}{v^{\gamma-1}} \\ \qquad - \dot\vartheta\, m \sqrt{\frac{c_v}{2\alpha}}\, v^{\frac{1-\gamma}{2}} \vartheta^{-1/2} c - m^2 b \ddot v, \\ \mathfrak{P} = -\frac{d}{dt}\left[m \sqrt{2 c_v \alpha}\, v^{\frac{\gamma-1}{2}} \vartheta^{1/2} + m^2 c \dot v\right]. \end{cases}$$

Der Coefficient der ersten Potenz von $\dot v$ in der ersten Gleichung entspricht offenbar der inneren Reibung und zwar der zweiten Reibungsconstanten η' der üblichen Theorie, während der Coefficient der durch die gegenseitige Bewegung mehrerer Teilchen entstehenden Reibung hier nicht erscheinen kann, sondern erst, wenn man ein Gas als die Ausartung eines festen Körpers auffasst. Die Proportionalität der hier sich ergebenden Reibung mit der Quadratwurzel aus der Temperatur wird von der Erfahrung bestätigt und auch durch die kinetische Gastheorie geliefert. Machen wir ferner noch die allerdings nur für die erste Reibungsconstante nachgewiesene Annahme, dass die innere Reibung unabhängig vom Volumen ist, so ergiebt sich

$$c = \beta v^{\frac{1+\gamma}{2}},$$

wo β eine Constante, und

$$\eta' = \beta m \sqrt{\frac{c_v}{2\alpha}} \vartheta^{1/2}.$$

Mit Hülfe der Gleichung (4d) und der Kenntnis der Functionen $\mathfrak{c}$ und $\mathfrak{b}$ kann man jetzt z. B. die Bewegung eines Gasteilchens, das sich in einem geschlossenen sonst leeren Raum mit wärmeundurchlässigen Wänden befindet, untersuchen, eine Aufgabe, auf die Verfasser von Hrn. Prof. Planck aufmerksam gemacht worden ist. Damit man nur einziges monocyklisches System und nicht eine Reihe mit ihren sichtbaren Coordinaten aneinander gekoppelter zu betrachten hat, soll ein Gasteilchen von solcher Kleinheit gewählt werden, dass seine Dichtigkeit, Ausdehnungsgeschwindigkeit und Temperatur in seinem ganzen Innern in jedem Augenblick als räumlich constant angesehen werden kann.

Die Bedingung der Wärmeabschliessung ist hier wiederum die, dass die auf die cyklische Coordinate wirkende Kraft dauernd keine Arbeit leistet, also dauernd gleich Null ist. Da ferner der Vorgang so gedacht ist, dass in einem geschlossenen Raume sich eine Trennungswand befindet, auf deren einer Seite das Gasteilchen und auf dessen anderer Seite ein leerer Raum ist, das Gasteilchen also vom Ruhezustand mit den Werten $v = v_0$, $\vartheta = \vartheta_0$ ausgeht, liefert die zweite der Gleichung (4e) dann die folgende Beziehung:

$$\vartheta^{1/2} = \vartheta_0^{1/2}\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\frac{\gamma-1}{2}} - \frac{\mathfrak{m}\,\mathfrak{c}\,\dot{v}}{\sqrt{2\,c_v\,\alpha}\,v^{\frac{\gamma-1}{2}}} = \vartheta_0^{1/2}\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\frac{\gamma-1}{2}} - \frac{\mathfrak{m}\,\beta}{\sqrt{2\,c_v\,\alpha}}\,v\,\dot{v}.\ ^{1})$$

(4e) Diese hat man in die erste der Gleichungen (4d) einzusetzen und erhält:

$$P = P_0\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma} - \dot{v}\,\mathfrak{m}\,\beta(\alpha-1)(\gamma-1)\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\frac{\gamma-1}{2}}\vartheta_0^{1/2}\sqrt{\frac{2\,c_v}{\alpha}}$$
$$+ \dot{v}^2\frac{\mathfrak{m}^2}{2}\left(v\,\beta^2\{\alpha(\gamma-1)+3-\gamma\} - \frac{\partial\,\mathfrak{b}}{\partial\,v}\right) + \ddot{v}\,\mathfrak{m}^2(\beta^2 v^2 - \mathfrak{b}).$$

Das erste Glied der rechten Seite stellt den Druck bei unendlich langsamer adiabatischer Zustandsänderung dar, während die drei anderen Glieder die innere Reibung bedingen.

1) Das erste Glied der rechten Seite stellt die Temperatur vor, die sich bei unendlich langsamer adiabatischer Dilatation ergeben würde, das zweite Glied die Aenderung derselben, die infolge endlicher Geschwindigkeit eintritt.

Das in der Ausdehnungsgeschwindigkeit $\dot{v}$ quadratische Glied würde bedeuten, dass von einer gewissen Geschwindigkeit ab der elastische Widerstand des Gases mit der Geschwindigkeit abnehmen würde, was sehr unwahrscheinlich ist. Wir bestimmen demgemäss die bisher noch unbekannte Function $\mathfrak{b}$ so, dass das quadratische Glied verschwindet, dass also:

$$v\beta^2\{\alpha(\gamma-1)+3-\gamma\}-\frac{\partial\mathfrak{b}}{\partial v}=0.$$

Dann wird

$$\mathfrak{b}=\tfrac{1}{2}v^2\beta^2\{\alpha(\gamma-1)+3-\gamma\}$$

und der Factor der Ausdehnungsbeschleunigung

$$\beta^2v^2-\mathfrak{b}=-\beta^2v^2\frac{(\gamma-1)(\alpha-1)}{2}.$$

Die Bewegungsgleichung (4e) wird dann:

$$(4f)\quad\begin{cases}P=P_0\left(\frac{v_0}{v}\right)^\gamma-\dot{v}\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\frac{\gamma-1}{2}}\vartheta_0^{1/2}\,\mathfrak{m}\,\beta(\alpha-1)(\gamma-1)\sqrt{\frac{2c_r}{\alpha}}\\ \qquad\qquad-\ddot{v}\,\mathfrak{m}^2\beta^2v^2\frac{(\gamma-1)(\alpha-1)}{2}.\end{cases}$$

Da α und β Constanten sind, die erst aus den Reibungseigenschaften bestimmt werden können, dürfen wir zur einfacheren Schreibweise setzen:

$$\beta(\alpha-1)\sqrt{\frac{8}{\alpha}}=c_1,\quad \beta^2(\alpha-1)=c_2$$

und können Gleichung (4f) auch schreiben:

$$(4f)\quad\begin{cases}P=P_0\left(\frac{v_0}{v}\right)^\gamma-\dot{v}\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\frac{\gamma-1}{2}}\frac{(\gamma-1)}{2}\,\mathfrak{m}\,(c_v\vartheta_0)^{1/2}c_1\\ \qquad\qquad-\ddot{v}\frac{\gamma-1}{2}\mathfrak{m}^2v^2c_2.\end{cases}$$

Solange nun das Volumenelement des Gases, das wir hier betrachten, noch nicht die Wandung erreicht hat, ist $P=0$ zu setzen und wir erkennen, dass Gleichung (4f) dann eine durch Reibung verzögerte Ausdehnung ins Unendliche darstellt. Sobald aber die Wandungen beginnen, auf das Gasteilchen einzuwirken, spielt sich ein physikalischer Vorgang ab, zu dessen genauer Kenntnis wir wissen müssten, durch welche mechanischen Systeme die Wandungen gebildet sind, und in welcher Weise die in Wirklichkeit stetig vor sich gehende Koppelung der sichtbaren Coordinaten des Gases mit denen der Wandung bewirkt wird. Infolge unserer Unkenntnis der Natur desjenigen Systems, welches die Koppelung bewirkt, sind wir gezwungen, den Vorgang als einen unstetigen zu be-

ndeln und nach den Gesetzen des Stosses zu verfolgen ertz, Princ. d. Mech. p. 286ff.).

Die Begrenzung des geschlossenen Raumes möge also erst i Augenblick des Auftreffens des Gasteilchens dadurch auf sselbe einwirken, dass sie einen vorläufig noch unbekannten oss von der Grösse J auf die sichtbare Coordinate v ausübt, hrend die verborgene Coordinate $\mathfrak{p}$ gemäss der Bedingung der liabasie keine Einwirkung, also auch keinen Stoss erfahren darf.

Analytisch drücken sich diese Voraussetzungen folgenderassen aus:

$$\begin{cases} J = -\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \dot{v}}\right)_1 + \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \dot{v}}\right)_0, \\ 0 = -\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \dot{\mathfrak{p}}}\right)_1 + \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \dot{\mathfrak{p}}}\right)_0, \end{cases}$$

die Indices 0 und 1 die Zustände vor und nach dem Stoss zeichnen.

Die zweite dieser Gleichungen lautet entwickelt:

a) $$0 = \mathfrak{a}(\dot{\mathfrak{p}}_1 - \dot{\mathfrak{p}}_0) + \mathfrak{c}(\dot{v}_1 - \dot{v}_0)\mathfrak{m}.$$

Zur Bestimmung der Bewegung ist es, da wir den genauen ysikalischen Vorgang der betrachteten, scheinbar unstetigen nwirkung der Wand nicht kennen, notwendig, so viele Gleiungen für die Geschwindigkeiten nach dem Stoss anzugeben als meinsame Coordinaten vorhanden sind; in diesem Falle also eine.

Es bieten sich bei näherer Betrachtung drei Beziehungen, denen die Eigenschaften des koppelnden Systems, d. h. der and, ausgedrückt sein könnten. Die erste Annahme über e Wirkung der Wand wäre die, dass dieselbe die Energie s Gases nicht verändert, also einen vollkommen elastischen oss ausübt, die zweite die, dass die Geschwindigkeit der troffenen Coordinate, d. h. die Ausdehnungsgeschwindigkeit, gekehrt wird und als dritte die, dass die Geschwindigkeit r getroffenen Coordinate vernichtet wird.

Die erste Annahme liefert ein der Erfahrung widerrechendes Ergebnis, da aus ihr folgen würde, dass es ausser m Anfangszustand keinen Gleichgewichtszustand geben kann.

Nach Gleichung (4c) muss nämlich sein:

$$\mathfrak{m}\,\mathfrak{a}\,\dot{\mathfrak{p}} = \mathfrak{m}\,\mathfrak{a}_a\,\dot{\mathfrak{p}}_a - \mathfrak{m}^2\,\mathfrak{c}\,\dot{v},$$

der Index a sich auf den ruhenden, im Gleichgewicht bedlichen Anfangszustand bezieht.

Soll das durch die Entfernung der Trennungswand aus seinem Anfangsgleichgewicht gestörte System in einen neuen Gleichgewichtszustand kommen, soll also $\dot{v} = 0$ wieder werden können, so dürfen wir schreiben

$$m a \dot{p} = m_a a_a \dot{p}_a .$$

Die Annahme des vollkommen elastischen Stosses ergiebt nun zweitens, dass überhaupt während des ganzes Vorganges die Energie des Systems sich nicht ändern kann, dass demnach für ein neues Gleichgewicht

$$\tfrac{1}{2} m a \dot{p}^2 = \tfrac{1}{2} m_a a_a \dot{p}_a^2 .$$

Durch Zusammenfassung der beiden Gleichungen ergiebt sich

$$a = a_a \quad \text{oder} \quad v = v_a ,$$

d. h. es ist nur im Anfangszustande Gleichgewicht möglich.

In der kinetischen Gastheorie ergiebt sich bei der entsprechenden Aufgabe und bei derselben Wandeigenschaft dasselbe Resultat, welches als Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie aufgefasst worden ist, da es eine Verkleinerung der Entropie ohne Ableitung von Wärme bedeute. Verfasser ist nicht der Ansicht, dass ein wirklicher Widerspruch vorliegt. Erstens bestreitet die Erfahrung durchaus nicht, dass, wenn eine Wand einen Stoss ohne Energieverlust und ohne Wärmeleitung ausüben würde, dann das Gas auf seinen Anfangszustand gebracht werden könnte. Es giebt eben eine solche Wand nicht. Zweitens würde dieser Vorgang keine Entropieverkleinerung bedeuten. Denn die Entropie bezieht sich nur auf ein Unterscheidungsmerkmal zwischen Gleichgewichtszuständen und von vornherein kann man nicht von der Entropie eines Gaselementes sprechen, ohne vorauszusetzen, dass es sich in einem inneren Gleichgewichtszustand befindet. Die Bewegung des Volumenelementes als ganzen hat natürlich nichts mit dem Entropiebegriff zu thun, dagegen muss seine Ausdehnungsgeschwindigkeit mit in Betracht gezogen werden, wenn man den Entropiebegriff auf Zustandsänderungen von endlicher Geschwindigkeit anwenden will.

Ein Gasteil, welcher eine Ausdehnungsgeschwindigkeit besitzt, hat also eine andere Entropie, wie ein solcher, der bei demselben Volumen und derselben Temperatur in innerer Ruhe ist. Die zweite der Gleichungen (4c) fasst diese Auseinander-

setzung formelmässig. Danach ist bei adiabatischer Zustandsänderung $\mathfrak{m}\,\mathfrak{a}\,\dot{\mathfrak{p}} + \mathfrak{m}^2\mathfrak{c}\,\dot{v} = \mathfrak{q} = \mathfrak{q}_0 = \mathfrak{m}\,\mathfrak{a}_0\,\dot{\mathfrak{p}}_0$.

Bei unendlich langsamer Zustandsänderung war die Entropie proportional dem nat. Log. des cyklischen Moments $\mathfrak{q}$ (p. 54) und blieb also mit demselben bei adiabatischer Zustandsänderung constant. Bei endlicher Geschwindigkeit werden wir durch die mechanische Analogie dazu geführt, die Definition $dS = dQ/\vartheta$ für die Entropie beizubehalten und also zu setzen

$$S = \mathfrak{m}\,c_0 \log \frac{\mathfrak{q}^2}{\mathfrak{q}_0^2},$$

wo jetzt $\mathfrak{q}$ den für schnelle Aenderungen sich erweiternden Wert hat:

$$\mathfrak{q} = \mathfrak{m}\,\mathfrak{a}\,\dot{\mathfrak{p}} + \mathfrak{m}^2\mathfrak{c}\,\dot{v}.$$

Für inneres Gleichgewicht fällt dieser Ausdruck mit demjenigen für unendlich langsame Zustandsänderung zusammen: Durch Einsetzung des Wertes für $\mathfrak{q}$ und die Functionen $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{c}$ nimmt die Entropie den erweiterten Wert an:

$$S = \mathfrak{m}\,c_v \log\left(\vartheta^{3/2} v^{\frac{\gamma-1}{2}} + \frac{\mathfrak{m}\,\beta}{\sqrt{2\,c_v\,\alpha}}\, v^{\frac{\gamma+1}{2}}\,\dot{v}\right)^2 - \mathfrak{m}\,c_v \log\left(\vartheta_0\, v_0^{(\gamma-1)}\right).$$

Auch dieser Wert fällt für unendlich kleine Aenderungsgeschwindigkeit des Parameters v mit dem früheren und üblichen zusammen.

Diese erweiterte Entropiefunction bleibt auch für beliebig schnelle adiabatische Zustandsänderungen constant, insbesondere auch in dem Falle, dass die Reflexion eines Gases an einer vollkommen starren und glatten Wand technisch verwirklicht werden könnte. Bei dieser widerspruchsfreien Definition der Entropie findet bei dem betrachteten Vorgang also keine Entropieverminderung statt, die man erst dann constatiren würde, wenn ein Gas aus dem *Gleichgewichtszustande* grösseren Volumens auf einen *Gleichgewichtszustand* kleineren Volumens und gleicher Temperatur übergehen würde.[1])

1) Wenn Hr. Boltzmann in seinen Vorlesungen über Maxwell's Theorie I. p. 12. Leipzig 1891, andeutungsweise die Einseitigkeit der Entropieänderung auf die endliche Parametergeschwindigkeit allein zurückführen will, so befindet er sich also, wie Hr. Prof. Planck Verfasser gegenüber bemerkt hat, in einem Irrtum. Seine Ansicht ist vielmehr dahin abzuändern, dass zwar die Reibung vollkommen elastischer Medien durch die Berücksichtigung endlicher Parametergeschwindigkeit, jedoch nicht eine adiabatische Entropieänderung dargestellt werden kann. Abweichend von der üblichen Anschauung, jedoch ohne Widerspruch mit

Die zweite Annahme der Umkehrung der Parametergeschwindigkeit fällt mit der ersten eben behandelten zusammen, wie sich folgendermaassen zeigen lässt:

In Gleichung (7a) haben wir die Annahme $\dot{v}_1 = -\dot{v}_0$ einzusetzen und erhalten

$$\dot{p}_1 = \dot{p}_0 + 2\frac{c}{a}\dot{v}_0 m .$$

Sehen wir jetzt zu, wie sich der Wert der Gesamtenergie des Systems nach dem Stoss verändert, indem wir in den allgemeinen Ausdruck derselben den obigen Ausdruck für $\dot{p}_1$ und $\dot{v}_1$ einsetzen. Wir gewinnen:

$$\begin{aligned}\mathfrak{E}_1 &= \tfrac{1}{2} m a \left(\dot{p}_0 + 2\frac{c}{a}\dot{V}_0\right)^2 - m c \dot{V}_0 \left(\dot{p}_0 + 2\frac{c}{a}\dot{V}_0\right) + \tfrac{1}{2} m b \dot{V}_0^2 \\ &= \tfrac{1}{2} m a \dot{p}_0^2 + 2 m c \dot{p} \dot{V}_0 + 2\frac{c^2}{a} m \dot{V}_0^2 - m c \dot{V}_0 \dot{p}_0 \\ &\qquad - 2 m \frac{c^2}{a}\dot{V}_0^2 + \tfrac{1}{2} m b \dot{V}_0^2 \\ &= \tfrac{1}{2} m a \dot{p}_0^2 + m c \dot{p} \dot{V}_0 + \tfrac{1}{2} m b \dot{V}_0^2 = \mathfrak{E}_0 .\end{aligned}$$

Wir sehen also, dass ein Stoss auf die sichtbare Coordinate, der die Geschwindigkeit derselben umkehrt, die Energie des Systems unverändert lässt, also keine Arbeit leistet und vollkommen elastisch ist. Dieser Vorgang ist demnach schon im vorhergehenden Falle erledigt.

Die dritte Annahme der Vernichtung der Aenderungsgeschwindigkeit des Parameters liefert folgendes.

Zunächst muss, da keine verborgene Kraft wirkt,

$$q = q_0$$

sein, d. h. zwischen Anfangs- und Endzustand die Beziehung gelten:

$$a \dot{p} = a_0 \dot{p}_0$$

oder

$$\sqrt{2 c_v \vartheta \alpha v^{\gamma-1}} = \sqrt{2 c_v \vartheta_0 \alpha v_0^{\gamma-1}}, \qquad \vartheta = \vartheta_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma-1}.$$

der Erfahrung, ergiebt sich als Folgerung der obigen Ableitungen, dass die Entropie eines vollkommenen elastischen Mediums bei wirklich adiabatischer Abschliessung constant bleiben muss und sich nur durch Wärmezuführung ändern kann. Vgl. p. 63 oben. Ein adiabatischer Entropiezuwachs kann sich erst ergeben, wenn die cyklische Coordinate selbst in den Bewegungsgleichungen auftritt.

Dies ist der Fall bei Verletzung der Grundgleichung des cyklischen Systems $\partial \mathfrak{E} / \partial \mathfrak{p} = 0$, die die Erscheinungen der elastischen Nachwirkung und der bleibenden Deformation zur Folge hat und ferner bei den Bedingungsgleichungen zwischen den cyklischen Coordinaten mehrerer Systeme, aus denen die Wärmeleitung hervorgeht.

Dies Resultat scheint dem Thomson-Joule'schen Versuch, wonach bei Ausdehnung eines Gases ohne äussere Arbeitsleistung die Temperatur sich nicht ändert, zu widersprechen. Jedoch nur scheinbar. Denn eine Ausdehnung ohne Arbeitsleistung ist gar nicht möglich. Bei langsamer Ausströmung durch Wattepfropfen etwa wird die kinetische Ausdehnungsenergie des Gases in Erwärmung des Wattepfropfens umgesetzt und durch Temperaturausgleich wieder abgegeben. Bei plötzlichem Auftreffen auf die Wandung absorbirt diese einen Teil der Gesamtenergie und giebt denselben Teil durch Temperaturausgleich also durch Arbeit an der cyklischen Coordinate wieder zurück.

Wenden wir uns nun wieder zu unendlich langsamen Vorgängen und suchen die oben gegebenen Entwickelungen auf beliebige Substanzen zu erweitern, so haben wir zu berücksichtigen, dass der Hauptunterschied zwischen idealen Gasen und *wirklichen Gasen und Flüssigkeiten* darin beruht, dass die Temperatur bei diesen nicht mehr mit der inneren Gesamtenergie übereinstimmt. Was man hier über die mechanische Bedeutung der Temperatur allein weiss, ist, dass der Ausdruck

$$\frac{dQ}{\vartheta} = \frac{\dot{p}\,dq}{\vartheta} = \frac{b\,d\frac{q^2}{2m}}{\vartheta},$$

wo $b = 1/a$ (Hertz, Princ. d. Mech. p. 72 ff. u. p. 248), ein vollständiges Differential sein muss, d. h., dass die absolute Temperatur ϑ die Form haben muss:

5a) $$\vartheta = b f\left(\frac{q^2}{2m}\right).$$

Die Zustandsgleichung für unendlich langsame Processe lautet wieder:

8) $$P = \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial V} = -\frac{q^2}{2m}\frac{\partial b}{\partial V}.$$

Wir können statt der direct nicht messbaren Grösse des cyklischen Momentes die der absoluten Temperatur aus Gleichung (5a) in Gleichung (8) einführen und erhalten nach Umkehrung der Gleichung (5a)

8a) $$P = f\left(\frac{\vartheta}{b}\right)\frac{\partial b}{\partial V} = \frac{1}{m} f'\left(\frac{\vartheta}{b}\right)\frac{\partial b}{\partial v}.$$

Aus dem Begriff des cyklischen Systems oder aus der Thatsache, dass bei constantem Volumen und constanter Temperatur nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes auch der Druck constant ist, d. h. aus dem Fehlen der elastischen Nachwirkung und der bleibenden Deformation folgt, dass $b = 1/a$ eine Function des Volumens V allein sein muss.

Dieser Form muss also jede Zustandsgleichung, wenn sie eine kinetische Deutung zulassen soll, genügen.

Wir wollen nachsehen, ob sich die erweiterte Zustandsgleichung von van der Waals in diese Form bringen lässt.

Zu dem Zwecke nehmen wir an, dass sich $f(\vartheta/b)$ in eine nach steigenden Potenzen von ϑ/b fortschreitende Reihe entwickeln lässt und setzen:

$$\frac{1}{m} f\left(\frac{\vartheta}{b}\right) = c_1 + c_2 \frac{\vartheta}{b} + c_3 \frac{\vartheta^2}{b^2} + \ldots$$

$$P = c_1 \frac{\partial b}{\partial v} + c_2 \frac{\vartheta}{b} \frac{\partial b}{\partial v} + c_3 \frac{\vartheta^2}{b^2} \frac{\partial b}{\partial v} + \ldots$$

Das in ϑ lineare Glied muss mit dem ersten Glied der van der Waals'schen Zustandsgleichung übereinstimmen. Es muss also sein:

$$c_2 \frac{\vartheta}{b} \frac{\partial b}{\partial v} = R \frac{\vartheta}{v - a}.$$

Daraus folgt:

$$b = \beta (v - a)^\alpha,$$

wo α und β Constanten.

Die Einsetzung ergiebt:

$$P = \frac{R\vartheta}{v - a} + \frac{c}{(v - a)^\alpha} + c_1 \vartheta^2 (v - a)^\alpha + \ldots$$

Das dritte und die folgenden Glieder sind unwahrscheinlich, weil ihr Vorhandensein einen unendlich grossen Druck bei unendlich grossem Volumen bedingen würde.

Aus ähnlichem Grunde ist auch die Clausius'sche Erweiterung der Zustandsgleichung, die ϑ im Nenner enthält, hier nicht betrachtet worden, da sie bei abnehmender Temperatur einen wachsenden Druck ergiebt.

Man gewinnt also aus der Betrachtung des dynamischen Modells eine von der van der Waals'schen etwas abweichende Erweiterung der Zustandsgleichung idealer Gase, nämlich:

$$P = \frac{R\vartheta}{v - a} + \frac{c}{(v - a)^\alpha}.$$

Die Anpassungsfähigkeit dieser Gleichung an die Zustandsgleichungen wirklicher Substanzen wird noch zu untersuchen sein.

Im allgemeinen kennt man nun aber nicht die Zustandsgleichung einer elastischen Flüssigkeit, sondern nur etwa den adiabatischen Compressionscoefficienten $\partial P/\partial v$ und die specifische Wärme bei constantem Volumen c_v. Ausserdem muss natürlich der Anfangsdruck P_0 und die Anfangstemperatur ϑ_0 gegeben sein.

Es ist dann:

$$P = P_0 + \frac{\partial P}{\partial v} dv = P_0 + c' dv. \tag{8b}$$

Die adiabatische Kräftefunction eines monocyklischen Systems mit einem Parameter v ist, wie schon im vorhergehenden Teile benutzt,

$$U = -\frac{q^2}{2m} b, \tag{9}$$

wo $q^2 = \text{const.}$ die Bedingung der Adiabasie und $b = 1/a$ eine Function des Parameters allein vorstellt (Hertz, Princ. d. Mech. § 564a).

Nehmen wir für die unendlich kleine Parameteränderung die Entwickelung

$$b = b_0 + \left(\frac{\partial b}{\partial v}\right)_{v=v_0} dv + \tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 b}{\partial v^2}\right)_{v=v_0} dv^2$$

als zulässig an, so wird nach Gleichung (9)

$$P = -\frac{q^2}{2m}\frac{\partial b}{\partial v} = -\frac{q^2}{2m}\left(\frac{\partial b}{\partial v} + \frac{\partial^2 b}{\partial v^2} dv\right). \tag{9a}$$

Identificiren wir diese Gleichung mit der durch Versuch erhaltenen (8b), so ergiebt sich:

$$P_0 = -\frac{q^2}{2m}\left(\frac{\partial b}{\partial v}\right)_{v=v_0}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{\text{adiab.}} = c' = -\frac{q^2}{2m}\left(\frac{\partial^2 b}{\partial v^2}\right)_{v=v_0}.$$

Will man aus dem adiabatischen Compressionscoefficienten den isothermen ableiten, so muss man wiederum die Thatsache benutzen, dass dQ/ϑ für unendlich langsame reversible Vorgänge ein vollständiges Differential sein muss. Aus dieser Voraussetzung folgt wieder

$$-\frac{q^2}{2m} = f\left(\frac{\vartheta}{b}\right), \quad P = f\left(\frac{\vartheta}{b}\right)\frac{\partial}{\partial v}.$$

Wir nehmen wiederum die Taylor'sche Entwickelung in der folgenden Form als convergent an:

$$f\left(\frac{\vartheta}{b}\right) = f\left(\frac{\vartheta_0}{b_0}\right) + \frac{\partial f}{\partial\left(\frac{\vartheta}{b}\right)} d\left(\frac{\vartheta}{b}\right) = -\frac{q_0^2}{2m} + \left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_b b_0 \left(\frac{d\vartheta}{b_0} - \frac{\vartheta_0}{b_0^2} db\right),$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_{b \text{ const.}} b = \left(\frac{\partial b \frac{q^2}{2m}}{\partial \vartheta}\right)_{v \text{ const.}} = \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \vartheta}\right)_{v \text{ const.}} = c_v,$$

$$f\left(\frac{\vartheta}{b}\right) = -\frac{q_0^2}{2m} + c_v\left(\frac{d\vartheta}{b_0} - \frac{\vartheta_0}{b_0^2} db\right) = -\frac{q_0^2}{2m} + c_v\left(\frac{d\vartheta}{b_0} - \frac{\vartheta_0}{b_0^2}\left(\frac{\partial b}{\partial v}\right)_{v=v_0} dv\right),$$

$$(9\text{b}) \quad P = -\frac{q_0^2}{2m}\frac{\partial b}{\partial v} + c_v\left(\frac{1}{b_0}\left(\frac{\partial b}{\partial v}\right)_{v=v_0} d\vartheta - \frac{\vartheta_0}{b_0^2}\left(\frac{\partial b}{\partial v}\right)'_{v=v_0} dv\right).$$

Es ergiebt sich also daraus der thermische Druck, d. h. die Druckerhöhung, die einer Temperaturerhöhung um 1^0 bei verhinderter Ausdehnung entspricht zu:

$$(9\text{c}) \qquad \frac{c_v}{b_0}\left(\frac{\partial b}{\partial v}\right)_{v=v_0} = \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_{v=\text{const.}}$$

und die Druckerhöhung, die einer Volumenvergrösserung um die Einheit des Volumens bei constanter Temperatur entspricht:

$$(9\text{d}) \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{\text{adiab.}} - \frac{\vartheta_0 c_v}{b_0^2}\left(\frac{\partial b}{\partial v}\right)'_{v=v_0} = \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{\vartheta=\text{const.}}.$$

Im allgemeinen genügen zur Bestimmung sämtlicher Eigenschaften einer Flüssigkeit bei unendlich kleinen Zustandsänderungen die vier Erfahrungsconstanten

$$\frac{q_0^2}{2m} b_0, \quad \left(\frac{\partial b}{\partial v}\right)_{v=v_0}, \quad \left(\frac{\partial^2 b}{\partial v^2}\right)_{v=v_0}, \quad \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \vartheta}\right)_{v=v_0} = c_v.$$

Auch die beiden Hauptsätze der Wärmetheorie liefern dieselben Ergebnisse und verlangen die Kenntnis derselben Anzahl von Constanten, nämlich z. B. des Anfangsdruckes, des thermischen Druckes, des adiabatischen Compressionscoefficienten und der specifischen Wärme bei constantem Volumen.

Für reversible, unendlich langsame und unendlich kleine Processe sind überhaupt die beiden Hauptsätze der Wärmetheorie äquivalent mit der Methode der Statik des monocyklischen Systems und zwar nicht nur für elastische Substanzen

mit einem Parameter (dem Volumen), sondern auch für solche mit mehreren Parametern (den sechs Deformationscomponenten), d. h. für elastische Krystalle, wie wir im Folgenden zeigen werden.

Will man die innere Energie des Volumenelementes eines *elastischen Körpers* als die Energie eines cyklischen Systems darstellen, so zeigt sich auch hier, dass die Annahme von mehr als einer cyklischen Coordinate überflüssig ist, da mehr als eine cyklische Coordinate die Unbestimmtheit der Methode vermehren würde, ohne sie anpassungsfähiger für die wirklichen Erscheinungen zu machen.

Wir geben wiederum die Annahme der Continuität der Materie auf und betrachten ein Volumenelement als ein System discreter Massenpunkte, dessen Zahl der Bewegungsfreiheiten oder voneinander unabhängiger Coordinaten die Zahl der sichtbaren Coordinaten um 1 übersteigt. Die Anzahl der Massenpunkte und demgemäss auch die Anzahl der zwischen ihren Coordinaten herrschenden Bedingungsgleichungen darf unbestimmt bleiben.

Die sichtbaren Coordinaten eines Volumenelementes sind hier die Deformationscomponenten, die für eine unendlich kleine Deformation durch die sechs Grössen

$$\frac{\partial u}{\partial x}, \quad \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \frac{\partial w}{\partial z}, \quad \frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}, \quad \frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}, \quad \frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x},$$

für eine endliche Deformation durch sechs allgemeinere, in denen auch die Quadrate der Differentialquotienten auftreten, dargestellt werden.[1])

Betrachten wir ein Volumenelement allein, so können wir die Rotationscomponenten

$$\frac{\partial v}{\partial z}-\frac{\partial w}{\partial y}, \quad \frac{\partial w}{\partial x}-\frac{\partial u}{\partial z}, \quad \frac{\partial u}{\partial y}-\frac{\partial v}{\partial x}$$

gleich Null setzen und die sechs Parameter werden:

$$p_1=\frac{\partial u}{\partial x}, \quad p_2=\frac{\partial v}{\partial y}, \quad p_3=\frac{\partial w}{\partial z},$$

$$p_4=2\frac{\partial v}{\partial z}=2\frac{\partial w}{\partial y}, \quad p_5=2\frac{\partial w}{\partial x}=2\frac{\partial u}{\partial z}, \quad p_6=2\frac{\partial u}{\partial y}=2\frac{\partial v}{\partial x}.$$

Stellen wir uns z. B. das Volumenelement als ein System von acht Massenpunkten, die in den Eckpunkten eines Ele-

1) Vgl. z. B. M. Abraham, Geometrische Grundbegriffe, Encyklopädie der math. Wiss. IV. 2. p. 27.

mentarparallelepipeds angeordnet sind und an die ein weiteres System verborgener Massenpunkte angeschlossen ist, vor, so können wir nach nebenstehender Fig. 2 die Coordinaten der Eckpunkte durch die Deformationscomponenten ausdrücken.

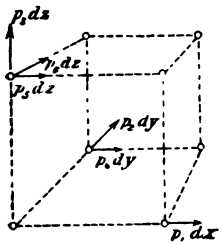


Fig. 2.

Wenn man statt eines Parallelepipeds ein Elementartetraeder wählt, das für das physikalische Bild und die wirkliche Construction des dynamischen Modells gewisse Vorteile bietet, so kann man sechs Verschiebungscomponenten der vier Eckpunkte durch die sechs Deformationscomponenten linear ausdrücken, während die anderen sechs Verschiebungscomponenten, falls Translation und Rotation ausgeschlossen sind, verschwinden.

Die Elementarvolumina sollen zwar endlich, jedoch so klein sein, dass in ihrem Innern die Deformation als homogen vom Standpunkt der Continuitätsauffassung betrachtet werden darf.

Die elastischen Druckcomponenten setzen sich also nach dieser Deutung aus Einzelkräften zusammen, die von den einzelnen „sichtbaren" Massenpunkten ausgeübt werden; infolge der Kleinheit der betrachteten Volumenelemente und der Rohheit unserer Messwerkzeuge werden aber immer nur Mittelwerte aus sehr vielen Einzelkräften gemessen, die als quasi gleichförmig verteilte Oberflächenkräfte in Erscheinung treten.

Wählt man für das mechanische Bild als sichtbare cartesische Coordinaten die Coordinaten der Eckpunkte eines Elementartetraeders und drückt dieselben durch die oben angesetzten Deformationscomponenten aus, so transformiren sich auf die aus der Ableitung der Lagrange'schen Gleichung der zweiten Form bekannte Weise auch die auf die Eckpunkte wirkenden Einzelkräfte in die üblichen specifischen Flächendrucke der Elasticitätstheorie, jede multiplicirt mit dem betrachteten Elementarvolumen.

Jedoch ist ein handgreifliches, mechanisches Bild für die Ziele der vorliegenden Untersuchung noch nicht nötig, es ist vielmehr weiter nichts erforderlich als die sechs üblichen Deformationscomponenten $p_1 \ldots p_6$ als Parameter, die ihnen entsprechenden Druckkräfte $P_1 \ldots P_6$ als Parameterkräfte und

ausserdem, wie bei Gasen und Flüssigkeiten, eine cyklische Coordinate $\mathfrak{p}$ und die ihr entsprechende Kraft $\mathfrak{P}$ einzuführen.

Man hat hier wiederum der für vollkommene Elasticität als Grenzfall angenommenen Thatsache zu genügen, dass bei kleinen Deformationen und Deformationsgeschwindigkeiten die potentielle Energie nicht von den Deformationsgeschwindigkeiten, sondern nur von dem augenblicklichen Deformationszustande abhängt und bei constanten Parametern constant, also unabhängig von der verborgenen Coordinate ist.

Diese Eigenschaften führen wieder zu dem Versuch, die potentielle Energie des elastischen Volumenelementes als die kinetische Energie eines monocyklischen Systems darzustellen.

Zu diesem Zweck vergleichen wir die adiabatische Kräftefunction eines monocyklischen Systems mit dem adiabatischen, elastischen Potential des oben beschriebenen Volumenelementes. Die erstere hat die Form

(9e)
$$U = -\mathfrak{E} = -\frac{\mathfrak{q}^2}{2\,\mathfrak{m}}\,b$$ (Hertz, Princ. d. Mech. p. 241 ff.).[1])

Das adiabatische elastische Potential für genügend kleine Deformation lautet:

$$U = -\tfrac{1}{2}\sum_1^6{}_h \sum_1^6{}_k c'_{hk}\, p_h p_k\, d\tau\,,$$

wo c'_{hk} die adiabatischen Elasticitätsconstanten, $p_h p_k$ die oben definirten Deformationscomponenten und $d\tau$ das Elementarvolumen.

Die zu den Parametern $p_1 \ldots p_6$ gehörigen, allgemeinen Lagrange'schen Kräfte, wie schon oben bemerkt, sind

$$P_1 = X_x\, d\tau, \quad P_2 = Y_y\, d\tau, \quad P_3 = Z_z\, d\tau, \quad P_4 = Z_y\, d\tau,$$
$$P_5 = X_z\, d\tau, \quad P_6 = Y_x\, d\tau,$$

wo X_x Y_y etc. in bekannter Bezeichnungsweise die specifischen Drucke auf die Seiten des Elementarparallelepipeds sind.

Man nehme nun an, dass die Function b der Parameter p nach der Taylor'schen Reihe convergent entwickelbar ist und die Deformationscomponenten so klein, dass mit dem quadra-

1) Hierin ist bei unendlich langsamer, adiabatischer Zustandsänderung das cyklische Moment q, wie schon bei Gasen auseinander gesetzt, constant.

tischen Gliede derselben abgebrochen werden kann. Man setze also:

$$b = b_0 + \sum_1^6 b_h p_h + \tfrac{1}{2} \sum_1^6 \sum_1^6 b_{hk} p_h p_k .$$

wo

$$b_h = \left(\frac{\partial b}{\partial p_h} \right)_{p_1 = p_2 \ldots = 0}, \qquad b_{hk} = \left(\frac{\partial^2 b}{\partial p_h \partial p_k} \right)_{p=0} .$$

Die Druckcomponenten werden nach Einsetzung dieses Wertes für b:

$$(9\,\mathrm{f}) \qquad P_h = - \frac{\mathfrak{q}^2}{2\,\mathfrak{m}} \frac{\partial b}{\partial p_h} = - \frac{\mathfrak{q}^2}{2\,\mathfrak{m}} b_h - \sum_1^6 \frac{\mathfrak{q}^2}{2\,\mathfrak{m}} b_{hk} p_k .$$

Andererseits folgen aus dem oben angesetzten elastischen Potential durch Differentiation die sechs adiabatischen Zustandsgleichungen des verallgemeinerten Hooke'schen Gesetzes:

$$(9\,\mathrm{f}) \qquad P_h = - \sum_1^6 c'_{hk} p_k \, d\tau .$$

Sollen beide Gleichungen dasselbe aussagen, so muss sein:

$$(10) \qquad c'_{hk} \, d\tau = \frac{\mathfrak{q}^2}{2\,\mathfrak{m}} b_{hk} .$$

Es ergiebt sich sofort die bekannte Beziehung:

$$c'_{hk} = c'_{kh} \quad \text{da} \quad b_{hk} = \frac{\partial^2 b}{\partial p_h \partial p_k} = b_{kh} = \frac{\partial^2 b}{\partial p_k \partial p_h} .$$

Nach der üblichen Form des elastischen Potentials oder der Druckcomponenten scheint es, als ob das lineare Glied der Function b oder der von der Deformation unabhängige Teil der Druckkräfte in jedem Falle verschwinden müsste. Diese Anfangsdrucke muss man aber aus folgenden Gründen als immer vorhanden annehmen:

Erfahrungsmässig erzeugt nämlich die Zuführung von Wärme bei verhinderter Deformation Druckkräfte. Es muss also in der mechanischen Analogie die Leistung von Arbeit durch die cyklische Coordinate trotz verschwindender Werte der Parameter Kräfte nach den Parametern bedingen. Die Leistung von Arbeit durch die cyklische Coordinate bei festen Parametern bringt nun eine Vergrösserung des cyklischen Momentes hervor, die aber nur dann bei auf Null gehaltenen Parametern Kräfte nach diesen erzeugt, wenn die Druckcomponenten ein constantes Glied besitzen, also die Function b ein in den p lineares Glied, wie man aus Gl. (9f) sieht. Diese Ueberlegung gilt auch für mehrfach cyklische Systeme.

Ein elastisch kinetisches Gleichgewicht ist also nur möglich, wenn auch bei fehlender Deformation äussere Kräfte, etwa der Druck der Atmosphäre oder die Eigengravitation wirken, und bei Aufhebung aller äusseren Kräfte müsste der elastische Zustand sich ändern, bis eine Deformation eingetreten ist, gegeben durch Gleichung (9 f) zu

$$-\frac{\mathfrak{q}^2}{2\,\mathfrak{m}}\,b_h = \sum_1^6{}_k \frac{\mathfrak{q}^2}{2\,\mathfrak{m}}\,b_{hk}\,p_k.$$

Alsdann würde eine Temperaturerhöhung keine Ausdehnung und bei verhinderter Deformation keine thermischen Drucke hervorrufen.

Die elastischen Druckcomponenten im natürlichen Anfangszustande sind also:

$$P_{h_0} = -\frac{\mathfrak{q}^2}{2\,\mathfrak{m}}\,b_h.$$

Um die isothermen Elasticitätsconstanten kennen zu lernen, verfahren wir, wie bei Substanzen mit einem Parameter auf p. 63, indem wir die Thatsache benutzen, dass dQ/ϑ ein vollständiges Differential sein muss. Daraus folgt wieder

$$\frac{\mathfrak{q}^2}{2\,\mathfrak{m}} = f\left(\frac{\vartheta}{b}\right),$$

und unter Voraussetzung, dass die Entwickelung nach der Taylor'schen Reihe bis zu den linearen Gliedern für genügend kleine Parameteränderungen eine genügend genaue Annäherung ergiebt

$$\begin{aligned}\frac{\mathfrak{q}^2}{2\,\mathfrak{m}} = f\left(\frac{\vartheta}{b}\right) &= \frac{\mathfrak{q}_0^2}{2\,\mathfrak{m}} + \left(\frac{\partial f}{\partial \frac{\vartheta}{b}}\right)_{\vartheta=\vartheta_0} d\left(\frac{\vartheta}{b}\right)_{b=b_0} \\ &= \frac{\mathfrak{q}_0^2}{2\,\mathfrak{m}} + \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \vartheta}\right)_{p=0}\left(\frac{d\vartheta}{b_0} - \frac{\vartheta_0}{b_0^2}\sum_1^6{}_k \left(\frac{\partial b}{\partial p_k}\right)_{p=0} p_k\right) \\ &= \frac{\mathfrak{q}_0^2}{2\,\mathfrak{m}} + c_v\left(\frac{d\vartheta}{b_0} - \frac{\vartheta_0}{b_0^2}\sum_1^6{}_k b_k\,p_k\right).\end{aligned}$$

Die Einsetzung dieses Wertes in die Gleichung (9 f), die allgemein für die Druckcomponenten bei beliebiger Zustandsänderung gilt, ergiebt

$$\begin{aligned}P_h &= -\left(\frac{\mathfrak{q}_0^2}{2\,\mathfrak{m}} + c_v\left\{\frac{d\vartheta}{b_0} - \frac{\vartheta_0}{b_0^2}\sum b_k p_k\right\}\right)\frac{\partial b}{\partial p_h} \\ &= -\left(\frac{\mathfrak{q}_0^2}{2\,\mathfrak{m}} + c_v\left\{\frac{d\vartheta}{b_0} - \frac{\vartheta_0}{b_0^2}\sum b_k p_k\right\}\right)\left(b_h + \sum_1^6{}_k b_{hk}\,p_k\right).\end{aligned}$$

Unter Beibehaltung nur der linearen und constanten Glieder gewinnt man:

$$(9g)\quad \begin{cases} P_h = -\frac{q_0^2}{2m}\left(b_h + \sum_k b_{hk} p_k\right) - d\vartheta \frac{c_v b_h}{b_0} + \frac{\vartheta_0 b_h c_v}{b_0^2} \sum b_k p_k \\ \quad = P_{h\ \text{adiab.}} - d\vartheta \frac{c_v b_h}{b_0} + \frac{\vartheta_0 b_h c_v}{b_0^2} \sum b_k p_k . \end{cases}$$

Daraus ergeben sich als thermische Drucke

$$(11)\quad \left(\frac{\partial P_h}{\partial \vartheta}\right)_{p=0} = -\frac{c_v b_h}{b_0} .\ ^{1})$$

Als isotherme elastische Drucke

$$(12)\quad \begin{cases} P_{h\ \text{isoth.}} = P_{h\ \text{adiab.}} + \frac{c_v \vartheta b_h}{b_0^2} \sum b_k p_k \\ \quad = \sum_1^6 k - \left(\frac{q_0^2}{2m} b_{hk} - \frac{c_v \vartheta b_h b_k}{b_0^2}\right) p_k , \end{cases}$$

als isotherme Elasticitätsconstanten

$$(12a)\quad c_{hk} = c'_{hk} - \frac{\vartheta b_h b_k c_v}{b_0^2} = c'_{hk} - \left(\frac{\partial P_h}{\partial \vartheta}\right)_{p=0}\left(\frac{\partial P_k}{\partial \vartheta}\right)_{p=0} \frac{1}{c_v} .$$

Man erkennt schon aus diesen Ergebnissen, dass die Kenntnis der Function b und der mechanischen Bedeutung der Temperatur oder für unendlich kleine Zustandsänderungen die Kenntnis der 28 ersten und zweiten Differentialquotienten und des Anfangswertes von b, sowie der specifischen Wärme bei verhinderter Deformation zur Bestimmung aller thermoelastischen, statischen Eigenschaften eines vollkommen elastischen Körpers genügt.

Prof. Voigt hat in seinem bekannten Referat über die Krystallelasticität[2]), zurückgreifend auf frühere Arbeiten von

---

1) Sind im natürlichen Anfangszustande nur 3 gleiche Normaldrucke

$$X_x = Y_y = Z_z = -\frac{q^2}{2 m d t} b_h$$

vorhanden, wie unter Vernachlässigung der Eigengravitation wohl im allgemeinen angenommen werden darf, so folgt dasselbe für die thermischen Drucke, die dann also nur auf Volumenänderung hin arbeiten. Bei ersterer Voraussetzung erhält man demnach dasselbe Ergebnis wie die Moleculartheorie. Vgl. z. B. A. E. H. Love, Elasticity 1. p. 114 ff. 1892.

2) W. Voigt, Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse der Krystallelasticität, Referat f. d. intern. phys. Congr. Paris 1900; Götting. Nachr. 2. p. 117. 1900.

Thomson, Planck, Schiller und ihm selbst, mit Hülfe von 28 Constanten die kleinen Zustandsänderungen von Krystallen behandelt. Derselbe benutzt die isothermen Elasticitätsconstanten c_{hk}, die thermischen Drucke

$$q_h = \left(\frac{\partial P_h}{\partial \vartheta}\right)_{p=0},$$

sowie die specifische Wärme c_v und giebt für isotherme und adiabatische Elasticitätsconstanten dieselbe Beziehung wie (12a). Die Zahl von 28 Constanten gegenüber den 29 hier gebrauchten hat ihren Grund in der von ihm eingesetzten üblichen Annahme, dass die Anfangsdrucke im natürlichen Zustand gleich Null seien.

Diese und andere Uebereinstimmungen berechtigen zu der Aussage, dass für unendlich kleine, unendlich langsame vollkommen elastische Vorgänge die Statik der monocyklischen Systeme äquivalent mit den Hauptsätzen der Wärmetheorie ist.

Für endliche, mit endlicher Geschwindigkeit verlaufende unvollkommen elastische Processe hat erstere jedoch den Vorzug einesteils weniger willkürlich, andererseits erweiterungsfähiger zu sein, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

Zuvor möge noch versucht werden, die hier angewandte mechanische Analogie der Vorstellung durch Construction eines ähnlichen Modells, wie desjenigen für elastische Flüssigkeiten näher zu bringen.

Man denke sich also einen Centrifugalregulator, d. h. ein rotirendes System etwa von zwei Massenpunkten nach nebenstehender Fig. 3. Seine lebendige Kraft bei unendlich kleiner Geschwindigkeit der Stellung s hat den Wert

$$\mathfrak{E} = \tfrac{1}{2} m r^2 \dot{p}^2,$$

wo r der Bahnradius der rotirenden Massen und $\dot{p}$ deren Winkelgeschwindigkeit. Dieses System rotirender Massen sei so an die sonst frei im Raume liegenden Eckpunkte des Elementartetraeders angeschlossen, dass der Bahnradius r in eine gewisse Abhängigkeit von den gegenseitigen Verschiebungen der Eckpunkte gebracht wird, d. h. dass

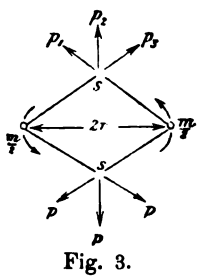


Fig. 3.

$$r^2 = a = \frac{1}{b}.$$

Durch dieses Abhängigkeitsverhältnis regeln sich dann also die elastischen Widerstände so, dass die adiabatischen Elasticitätsconstanten

$$c'_{hk} = + \frac{q_0^2}{2m} \frac{b_{hk}}{d\tau} = + \frac{q_0^2}{2m d\tau} \frac{\partial^2 \frac{1}{r^2}}{\partial p_h \partial p_k}$$

werden. Von dem Uebersetzungsverhältnis zwischen Radius der rotirenden Massen und Verschiebung der Eckpunkte hängen demnach die Werte der elastischen specifischen Widerstände ab.

In Wirklichkeit giebt es nun viele elastische Vorgänge, die mit endlicher Geschwindigkeit verlaufen und bei denen sich Kräfte nachweisen lassen, die von den Deformationsgeschwindigkeiten und Beschleunigungen des Volumenelementes abhängen[1]), ferner sind die wirklichen elastischen Kräfte nicht nur vom augenblicklichen Deformations- und Temperaturzustand, sondern auch von den früheren Zuständen abhängig und die Elasticitätsconstanten ändern sich durch die Bearbeitung des Materiales, wie Biegen, Tordiren, Ausglühen etc., wie es die Thatsachen der elastischen Nachwirkung und der bleibenden Deformation zeigen.

Soll aber die Darstellung elastischer Erscheinungen durch monocyklische Systeme auf mehr als einen blossen Formalismus hinauslaufen und verlangen wir, dass die denknotwendigen Folgen des Bildes eines Teiles unserer äusseren Erfahrung stets wieder das zulässige, richtige und zweckmässige Bild von den naturnotwendigen Folgen des abgebildeten Gegenstandes sei, so müssen auch die Erscheinungen der inneren Reibung, der bleibenden Deformation und der elastischen Nachwirkung im Begriff des monocyklischen Systems im Keime schlummern.

Wie oben gesagt, ist also die potentielle Energie des elastischen Körpers bei unvollkommen elastischen Vorgängen erstens nicht mehr unabhängig von den Aenderungsgeschwindigkeiten der Parameter und zweitens nicht mehr unabhängig von der cyklischen Coordinate, da die potentielle Energie bei

1) Die Abhängigkeit der Spannungen eines elastischen Körpers von den Translations- und Rotationsgeschwindigkeiten der Volumenelemente hat natürlich mit diesen Reibungskräften nichts zu thun und gehört zu den äusseren, schon bei vollkommener Elasticität im vorhergehenden berücksichtigten Trägheitskräften.

constanter Deformation nicht constant ist, sondern sich infolge elastischer Nachwirkung in der Zeit ändert. Dementsprechend muss man auch die Annäherungsvoraussetzungen des monocyklischen Systems

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \dot{p}}\right) = 0, \quad \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \mathfrak{p}} = 0$$

fallen lassen und die innere Energie des elastischen Volumenelementes in der nachstehenden umfassenden Form ansetzen:

$$(1\,c) \qquad \mathfrak{E} = \tfrac{1}{2} m a \dot{\mathfrak{p}}^2 + \dot{\mathfrak{p}} \sum_1^6{}_h m c_h \dot{p}_h + \tfrac{1}{2} \sum_1^6{}_h \sum_1^6{}_k m b_{hk} \dot{p}_h \dot{p}_k,$$

wo a, c_h, b_{hk} aus der Erfahrung zu bestimmende Functionen der Parameter und der cyklischen Coordinate sind.

Aus diesem allgemeinsten, möglichen Wert der Energie folgen die Lagrange'schen Bewegungsgleichungen:

$$(9\,h) \qquad \begin{cases} P_i = m \dot{\mathfrak{p}}^2 \left(\frac{1}{2} \frac{\partial a}{\partial p_i} - \frac{\partial c_i}{\partial \mathfrak{p}}\right) - m \dot{\mathfrak{p}} \sum_k \frac{\partial b_{ik}}{\partial \mathfrak{p}} \dot{p}_h \\ \quad + m \sum_h \sum_k \dot{p}_h \dot{p}_k \left(\frac{1}{2} \frac{\partial b_{hk}}{\partial p_i} - \frac{\partial b_{ik}}{\partial p_h}\right) \\ \quad - m \ddot{\mathfrak{p}} c_i - m \sum_k b_{ik} \ddot{p}_k, \end{cases}$$

$$(9\,i) \qquad \begin{cases} \mathfrak{P} = - \frac{d}{dt}\left(m a \dot{\mathfrak{p}} + m \sum_h c_h \dot{p}_h\right) + \frac{1}{2} m \frac{\partial a}{\partial \mathfrak{p}} \dot{\mathfrak{p}}^2 \\ \quad + m \dot{\mathfrak{p}} \sum_h \frac{\partial c_h}{\partial \mathfrak{p}} \dot{p}_h + \frac{1}{2} m \sum_h \sum_k \frac{\partial b_{hk}}{\partial \mathfrak{p}} \dot{p}_h \dot{p}_k. \end{cases}$$

Wenn im natürlichen Anfangszustand ohne voraufgegangene Deformation die Eigenschaften des Systems unveränderlich sind, wie es die Erfahrung im allgemeinen zeigt, muss man

$$\frac{\partial a}{\partial \mathfrak{p}} = \frac{\partial c_i}{\partial \mathfrak{p}} = 0$$

setzen.

Betrachtet man die Gleichungen (9 h) und (9 i) als Differentialgleichungen für die Veränderlichen $\mathfrak{p}$ und p, so müsste man dieselben nach den Methoden der Theorie der Differentialgleichungen zu integriren suchen. In Wirklichkeit kommt es gar nicht darauf an, die Veränderlichen als Functionen der Zeit zu finden, wenn die äusseren Kräfte als Functionen der

Zeit gegeben sind, sondern nur entsprechend den Prüfungsdiagrammen der Festigkeitsmaschinen die äusseren Kräfte P in ihrer Abhängigkeit von Grössen, die alle messbar sind, nämlich den augenblicklichen Deformationen und Deformationsgeschwindigkeiten und der Deformationsvergangenheit und bei beliebigen Zustandsänderungen auch von augenblicklichen und früheren Temperaturzuständen darzustellen. Die cyklische Coordinate selbst als Function der Zeit zu finden, wird gar nicht verlangt und es kommt nur darauf an, die Differentialgleichungen so umzugestalten, dass in ihnen nur messbare Grössen vorkommen.

Für adiabatische, hier allein betrachtete Zustandsänderungen ist nun $\mathfrak{P} = 0$ zu setzen und aus Gleichung (9i) erhält man durch Integration:

$$\mathfrak{m}\,\mathfrak{a}\,\dot{\mathfrak{p}} + \mathfrak{m}\sum\nolimits_h \mathfrak{c}_h \dot{p}_h = \mathfrak{q}_0 + \int_{t=0}^{t} \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{m}\sum\nolimits_h \sum\nolimits_k \frac{\partial\,\mathfrak{d}_{hk}}{\partial\,\mathfrak{p}}\,\dot{p}_h \dot{p}_k ,$$

die in dieser Form erlaubt ist, wenn zur Zeit $t = 0$ die Deformationsgeschwindigkeiten gleich Null sind und der Ausdruck unter dem Integralzeichen als eine durch den Versuch bekannte Function von t angesehen werden kann. $\mathfrak{q}_0$ bedeutet in obigem Ausdruck das cyklische Moment $\mathfrak{m}\,\mathfrak{a}_0\,\dot{\mathfrak{p}}_0$ im Anfangszustande, d. h. zur Zeit $t = 0$.

Aus dieser Gleichung kann man den Wert für die cyklische Intensität $\dot{\mathfrak{p}}$ entnehmen und in Gleichung (9h) einsetzen.

Der übersichtlicheren Gleichungen wegen soll augenblicklich nur ein ruhender Gleichgewichtszustand betrachtet werden, bei dem also die augenblicklichen nicht die früheren Werte der Aenderungsgeschwindigkeiten der Parameter $\dot{p}$ verschwinden.

Für diesen erhält man:

$$\dot{\mathfrak{p}} = -\frac{\mathfrak{q}_0}{\mathfrak{m}}\,b + b\int_{t=0}^{t} \tfrac{1}{2}\sum\sum \frac{\partial\,\mathfrak{d}_{hk}}{\partial\,\mathfrak{p}}\,\dot{p}_h \dot{p}_k\,dt$$

und

$$(9\mathrm{k}) \quad P_i = -\frac{1}{2\,\mathfrak{m}}\,\frac{\partial\,b}{\partial\,p_i}\left\{\mathfrak{q}_0 + \int_{t=0}^{t} \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{m}\sum\sum \frac{\partial\,\mathfrak{d}_{hk}}{\partial\,\mathfrak{p}}\,\dot{p}_h \dot{p}_k\,dt\right\}^2 .$$

Dieser Wert für die elastische Widerstandskraft stimmt mit dem für vollkommene Elasticität (9f) auf p. 70 überein, wenn alle früheren Deformationen mit der Geschwindigkeit Null vor sich gegangen wären.

Das von einem gewissen Anfangszustand über die ganze Vergangenheit erstreckte Integral giebt die elastische Nachwirkung an; man kann es als die infolge elastischer Nachwirkung eingetretene Vergrösserung des cyklischen Momentes q_0 auffassen und mit q_n bezeichnen, also

$$q_n = \int_{t=0}^{t} \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{m} \sum\sum \frac{\partial\, b_{hk}}{\partial\, p}\, \dot{p}_h \dot{p}_k\, dt,$$

(9k)
$$P_i = -\frac{1}{2\,\mathfrak{m}} \frac{\partial\, b}{\partial\, p_i} (q_0 + q_n)^2 .$$

Als Elasticitätsconstanten ergeben sich daraus:

$$c'_{hk} = c'_{hk_0} \frac{(q_0 + q_n)^2}{q_0^2} .$$

Nach diesem Ergebnis werden also sämtliche Elasticitätsconstanten bei durchweg adiabatischer Zustandsänderung durch elastische Nachwirkung proportional verändert.

Den Wert der bleibenden Deformation erhält man, wenn man die Bedingung aufstellt, dass die äusseren Kräfte vor und nach der Deformation gleich sein sollen, dass also nach Gleichung (9k) sein muss:

$$\left(\frac{\partial\, b}{\partial\, p_i}\right)_n (q_0 + q_n)^2 - \left(\frac{\partial\, b}{\partial\, p_i}\right)_0 q_0^2 = 0,$$

oder

$$\left(b_i + \sum_1^6{}_h\, b_{ih}\, p_h\right)(q_0 + q_n)^2 - b_i (q_0)^2 = 0.$$

Die letzte Beziehung stellt ein System von sechs linearen Gleichungen für die sechs unbekannten, bleibenden Deformationen p_1 bis p_6 dar.

Es zeigt sich also, dass die zeitliche Fernwirkung der elastischen Deformationen oder das scheinbare elastische Erinnerungsvermögen, im Rahmen der kinetischen Auffassung genommen, nur davon herrührt, dass nicht die cyklische Coordinate selbst, sondern nur deren Aenderungsgeschwindigkeit in den messbaren Grössen enthalten ist.

In den obigen, die innere Reibung und die elastische Nachwirkung darstellenden Gleichungen treten zu der schon bekannten Function b noch die sechs neuen Functionen c_i und die 21 neuen Functionen b_{hk} hinzu, die in Hertz, Princ. d. Mech. p. 70 auf die folgende Weise definirt sind, wie hier vielleicht zweckmässig ist, in Erinnerung zu bringen.

Es mögen bedeuten $x_1 \ldots x_\nu \ldots x_{3n}$ die cartesischen Coordinaten der n Massenpunkte mit den Massen $m_1 \ldots m_\nu \ldots m_n$ des gesamten cyklischen Systems, dann ist

$$m c_i = \sum_1^{3n} m_\nu \frac{\partial x_\nu}{\partial p} \frac{\partial x_\nu}{\partial p_i}, \qquad m b_{hk} = \sum_1^{3n} m_\nu \frac{\partial x_\nu}{\partial p_h} \frac{\partial x_\nu}{\partial p_k}.$$

Ueber diese Functionen lässt sich weiter nichts allgemeines sagen und es liegt im Wesen der Sache, dass sie nur durch Versuchsreihen bestimmt werden können.

Will man von der Darstellung adiabatischer Zustandsänderungen von endlicher Geschwindigkeit zu derjenigen isothermer oder gar beliebiger übergehen, so stellt sich diesem Versuch die Schwierigkeit der mechanischen Deutung der Temperatur entgegen. Selbst die Andeutung des zweiten Hauptsatzes, dass für reversible unendlich langsame Zustandsänderungen der Ausdruck dQ/ϑ ein vollständiges Differential sei, gilt hier nicht mehr, da die Entropie bei unvollkommen elastischen Vorgängen keine Grösse ist, die nur durch den Endzustand bedingt ist, sondern auch vom Wege des Processes, d. h. den Zwischenzuständen, abhängt. Dasselbe gilt übrigens auch für die Energie, wie man auch für das dynamische Modell bei adiabatischen Processen sieht, wenn man die Bedingung der adiabatischen Zustandsänderung in die allgemeine Form der Energie einführt.

Zum Schluss möge noch auf die zwei wichtigsten Lücken, die die hier versuchte kinetische Behandlung der Elasticität noch offen lässt, hingewiesen werden.

Zunächst ist darauf aufmerksam zu machen, dass nur das Verhalten eines einzelnen Volumenelementes gegen äussere und verborgene Kräfte betrachtet worden ist. Will man die Probleme der Wärmeleitung der dynamischen Methode unterwerfen, so wird man die gegenseitige Beeinflussung benach-

barter Volumenelemente infolge einer Bedingungsgleichung zwischen ihren cyklischen Coordinaten untersuchen müssen.

Ein anderes wichtiges und viel umstrittenes Problem ist in dieser Arbeit nicht berührt worden, nämlich das der sogenannten Bruchfestigkeit der elastischen Körper, d. h. die Frage nach den Beziehungen zwischen den Spannungen und Deformationen und dem Aufgeben des elastischen Zusammenhanges. Es möge hier nur angedeutet werden, dass man versuchen könnte, die Coefficienten a, c, b_{hk} statt aus geometrischen Bedingungsgleichungen, aus Bedingungsungleichungen sich entstanden zu denken und sich unter dem Eintritt einer Discontinuität das aus dem Spiel Treten dieser Bedingungsungleichungen vorzustellen.

(Eingegangen 28. Mai 1902.)

3. *Ueber die specifische Wärme des Wasserdampfes; von M. Thiesen.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

1. In einer seiner wichtigsten Arbeiten leitet Kirchhoff unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Gasgesetzes[1]) einen allerdings schon früher von Rankine[2]) angegebenen Satz ab, nach welchem die specifische Wärme eines Dampfes gleich der Aenderung der ganzen Verdampfungswärme mit der Temperatur ist.[3]) Bei der Anwendung auf Regnault's Versuche ergiebt sich indessen keine Uebereinstimmung, und Kirchhoff nimmt daher an, dass bei diesen Versuchen der Wasserdampf zum Teil zu nahe an seinem Condensationspunkte gewesen sei, um dem Gasgesetze zu gehorchen.

Die Meinung, dass die Nähe des Condensationspunktes eine besonders starke Abweichung vom Gasgesetze bedinge, welche auch noch heute vielfach herrscht, ist irrig. Es ist daher erwünscht, die meines Wissens bisher nicht gegebene Aufklärung des Unterschiedes zu finden, um so mehr als der Satz geeignet ist, Grössen zu bestimmen, die der directen Beobachtung nur schwer zugänglich sind.

2. Zunächst ist der Satz in strenger Fassung abzuleiten. Es bezeichne p den Druck, ϑ die absolute Temperatur, v das Volumen, s die Entropie, C die specifische Wärme bei constantem Druck, ϱ die Verdampfungswärme. Grössen in der Dampfcurve sollen den Index (1) oder (2) erhalten, je nachdem sie für den gasförmigen oder flüssigen Zustand gelten. Das Fortschreiten in der Dampfcurve soll durch vorgesetztes d bezeichnet werden. Dann ist nach Clapeyron und Clausius

$$(1) \qquad \frac{\varrho}{\vartheta} = s_1 - s_2 = (v_1 - v_2)\frac{dp}{d\vartheta}.$$

1) Es empfiehlt sich wohl, für die nach Boyle oder Mariotte, Charles oder Gay-Lussac und Avogadro benannten Gesetze diesen Ausdruck einzuführen.

2) M. Rankine, Pogg. Ann. **81.** p. 176. 1850.

3) G. Kirchhoff. Pogg. Ann. **103.** p. 185. 1858.

Differentiirt man die beiden ersten Glieder der Gleichung und wählt p und ϑ als Variable, so wird

$$\frac{d}{d\vartheta}\frac{\varrho}{\vartheta} = \frac{\partial(s_1 - s_2)}{\partial\vartheta} + \frac{dp}{d\vartheta}\frac{\partial(s_1 - s_2)}{\partial p}$$
$$= \frac{C_1 - C_2}{\vartheta} - \frac{dp}{d\vartheta}\frac{\partial(v_1 - v_2)}{\partial\vartheta},$$

oder auch, wenn man $dp/d\vartheta$ durch (1) eliminirt

$$C_1 = C_2 + \frac{d\varrho}{d\vartheta} + \varrho\frac{\partial}{\partial\vartheta}\log\frac{v_1 - v_2}{\vartheta}. \tag{2}$$

Dies ist die gesuchte Beziehung. Sie unterscheidet sich von der Rankine-Kirchhoff'schen Gleichung hauptsächlich durch das letzte Glied, welches zwar bei gültigem Gasgesetze verschwindet, aber wegen des grossen Factors ϱ schon einen recht merklichen Einfluss gewinnt, während andere Abweichungen vom Gasgesetze noch nicht zu erkennen sind. Unwesentlicher ist es, dass die beiden ersten Glieder der rechten Seite nicht strenge den Differentialquotienten der ganzen Verdampfungswärme

$$\lambda = \varrho + \int C\,dt, \tag{3}$$

darstellen, da vielmehr

$$\frac{d\lambda}{d\vartheta} = \frac{d\varrho}{d\vartheta} + C_2 - \frac{dp}{d\vartheta}\int\vartheta\frac{\partial^2 v}{\partial\vartheta^2}\,d\vartheta \tag{4}$$

ist. Auch der Umstand spielt erst bei höheren Temperaturen eine Rolle, dass die Grössen C_1 und C_2 für solche Drucke gelten, welche mit den zugehörigen Temperaturen durch die Dampfcurve verknüpft sind, während die Werte der specifischen Wärmen für andere Drucke daraus mittels

$$\frac{\partial C}{\partial p} = -\vartheta\frac{\partial^2 v}{\partial\vartheta^2} \tag{5}$$

abzuleiten sind.

Die Gleichung (2) soll jetzt zur Berechnung der specifischen Wärme des Wasserdampfes benutzt werden; zu dem Zwecke müssen wir versuchen, die einzelnen Terme der rechten Seite als Functionen der Temperatur zu ermitteln.

3. Die specifische Wärme des flüssigen Wassers ist Gegenstand einer grossen Zahl von Untersuchungen gewesen; doch ist von diesen nur eine kleine Zahl ernstlich zu berücksichtigen. Als feststehend kann angenommen werden, dass C_2 in der

Nähe von 25° ein Minimum hat und von diesem zu niedrigen Temperaturen schneller, zu höheren Temperaturen langsamer ansteigt. Das von Lüdin errechnete Maximum unter 100° ist wenig wahrscheinlich, vielmehr wird man annehmen dürfen, dass C_2 auch über 100° den Beobachtungen Regnault's entsprechend zu steigen fortfährt.

Ueber diese Beobachtungen Regnault's sind einige Worte zu sagen.

Unter 100° hat Regnault nur zwei ältere Beobachtungen ausgeführt, in denen er die mittlere specifische Wärme zwischen 0° und 15° mit der zwischen 15° und 100° vergleicht. Diese Beobachtungen sind, ohne ihnen zu widersprechen, gegenüber den neueren ganz bedeutungslos und könnten nur dazu dienen, eine Correction des von Regnault benutzten Thermometers bei 15° festzustellen.

Noch heute wichtig sind aber 40 von Regnault bei Temperaturen zwischen 108° und 190° ausgeführte Bestimmungen.[1]) Allerdings waren auch hier systematische Fehlerquellen vorhanden, die die specifische Wärme zu klein ergeben mussten; die Entwickelung von Luft und Wasserdampf ergab eine zu kleine Erwärmung, an die Wand des Calorimeters sich ansetzende Luftblasen liessen die Menge des heissen Wassers zu gross erscheinen. Berechnen lässt sich der Umstand, dass das heisse Wasser beim Eintritt in das Calorimeter vom Sättigungsdruck auf Atmosphärendruck kam und sich infolge dessen abkühlte, diese Abkühlung ist, wenn p in Atmosphären gegeben ist, gleich

$$\frac{\vartheta}{C}\,\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\,(p-1)$$

die davon herrührende Correction beträgt bei den höchsten Temperaturen etwa eine Einheit der dritten Stelle in der mittleren specifischen Wärme.

Unbegründet erscheint dagegen ein von Velten erhobener Einwand gegen die Resultate Regnault's.[2]) Velten bemerkt,

1) V. Regnault, Relation des experienses etc. 1. oder Mém. de l'Acad. des Sciences 21. p. 729. Paris 1847; Pogg. Ann. 79. p. 241. 1850.

2) A. W. Velten, Wied. Ann. 21. p. 45. 1884.

dass in einer Anzahl von Beobachtungen gerade bei den höheren Temperaturen die Resultate Regnault's nicht mit der Berechnung aus den von Regnault angegebenen Daten stimmen und er ist geneigt, diese letztere Berechnung für richtig zu halten und umgekehrt wie Regnault auf eine Abnahme der specifischen Wärme bei höherer Temperatur zu schliessen. Diese Ansicht lässt sich aber nicht aufrecht erhalten. Eine Prüfung der Daten zeigt, dass der Fehler in den Angaben der Menge des heissen Wassers liegen muss, und die Vermutung liegt nahe, dass die nicht stimmenden Fälle gerade diejenigen sind, bei welchen nach Angabe Regnault's das Calorimeter nachträglich mit kaltem Wasser aufgefüllt, die Rechnung also etwas anders geführt wurde.

Zu seiner Formel über die specifische Wärme des Wassers ist Regnault so gekommen, dass er nach seinen Versuchen bei niederer und nach seinen Versuchen bei hoher Temperatur je einen Zahlenwert ganz beiläufig annimmt und mit diesen beiden Werten die Coefficienten der Formel berechnet. Angesichts des vorliegenden Materiales werden wir ähnlich verfahren dürfen, dabei aber die genauere Kenntnis des Ganges zwischen 0° und 100° benutzen müssen. Wir setzen

$$C_2 = 1 + 0{,}0003\,\frac{(t-25)^2}{t+23} \tag{6}$$

und schätzen die Genauigkeit, mit der diese Interpolationsformel den wahren Werten der specifischen Wärme des Wassers zwischen 0° und 180° entspricht, auf einige Einheiten der dritten Stelle. Die nach dieser Formel berechneten Werte von C_2 finden sich in einer später folgenden Tabelle p. 87.

4. Für die Verdampfungswärme des Wassers habe ich früher die Formel vorgeschlagen[1])

$$\varrho = \mathfrak{r}(\mathfrak{T} - \vartheta)^{1/3}. \tag{7}$$

Dabei ist

$$\operatorname{Log}\mathfrak{r} = 1{,}9214\,, \quad \mathfrak{T} = 638$$

zu setzen. Da ich eine bessere Formel nicht kenne, soll dieselbe auch hier benutzt werden. Aus ihr folgt

$$\frac{d\varrho}{d\vartheta} = -\frac{\mathfrak{r}}{3}(\mathfrak{T} - \vartheta)^{-2/3}. \tag{8}$$

1) M. Thiesen, Verhandl. d. Physik. Gesellsch. zu Berlin **16**. p. 80. 1897.

Die nach Formel (8) berechneten Werte sind in der Tabelle p. 87 angegeben.

5. Um das letzte Glied von (2) zu berechnen, muss die Abweichung des Wasserdampfes vom Gasgesetze bekannt sein. Die Erwartung, diese Abweichung aus den ausgedehnten Untersuchungen von Battelli[1]) berechnen zu können, erfüllte sich nicht; die Versuche Battelli's ergeben bei niederen Temperaturen unter 57° eine sehr viel grössere, bei höheren Temperaturen eine kleinere Abweichung als die weiterhin von mir angenommene und sind, so viel ich sehe, weder untereinander noch mit anderen Thatsachen vereinbar. Die Abweichung bei niederen Temperaturen darf allerdings nicht überraschen, da bekannte Fehlerquellen in diesem Sinne wirken; auffallend ist nur bei benutzten ass ermengen von 0,8 bis 2,3 mg, die, wie es scheint, auf 0,1 mg genau (bei den grösseren Mengen wohl noch in mehreren Partien) gewogen wurden, die sehr gute Uebereinstimmung der Dichte mit der theoretischen. Unerklärlich ist mir aber die kleine Abweichung bei höheren Temperaturen und nicht zu grossen Dichten, namentlich die grosse Constanz, welche Battelli bei 99,60° für pv findet.

Da nun ausreichende und brauchbare Bestimmungen zu fehlen scheinen, so schlage ich zur Bestimmung des letzten Gliedes von (2) den folgenden Weg ein, dessen Gangbarkeit ich dann noch besonders prüfe.

Ich habe beiläufig bei Beobachtungen, welche die directe Bestimmung von v_1 bezweckten, gefunden[2]), dass bei 100° das Product pv für jeden Millimeter Druckzunahme um 0,000025 seines Wertes abnimmt. Setzt man also

$$pv = R\vartheta(1 - \alpha p), \tag{9}$$

so ist α für Wasserdampf bei 100° bekannt. Für eine Reihe von anderen Stoffen ist die entsprechende Grösse in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bekannt, und man wird nach der Analogie schliessen können, dass dasselbe Temperatur-

1) A. Battelli, Memoire della Accad. di Torino (2) **43.** p. 63. 1893.

2) Phys.-Techn. Reichsanstalt, Zeitschr. f. Instrumentenk. **21.** p. 106. 1901.

gesetz auch für Wasserdampf gilt. Danach würde α wesentlich aus zwei Termen bestehen. Der eine negative und mit ϑ^{-1} proportionale spielt aber für Temperaturen keine Rolle, bei denen v_2 gegen v_1 zu vernachlässigen ist, und es bleibt nur ein mit ϑ^{-3} proportionaler Term hier zu berücksichtigen. Wir setzen also

$$(10) \qquad p v = R \vartheta (1 - \beta p \vartheta^{-3})$$

und berechnen die Constante β aus $\beta = 373^3 \alpha_{100}$. Aus (10) folgt mit einer angesichts der Unsicherheit der ganzen Grundlage genügenden Näherung

$$\frac{\partial \log v \vartheta^{-1}}{\partial \vartheta} = \frac{3 \beta p}{\vartheta^4},$$

und diesen Ausdruck können wir an Stelle des zweiten Factors in den letzten Term der Gleichung (2) einführen. Dieser geht also in $3 \beta p \varrho \vartheta^{-4}$ über und ist für die verschiedenen Temperaturen in der Tabelle p. 87 berechnet.

Da diese Rechnung ganz auf der Annahme über die Abhängigkeit der Grösse α von der Temperatur bez. der Richtigkeit von (10) beruht, so ist es erwünscht, diese Annahme noch näher zu prüfen. Zu diesem Behufe berechnen wir das Volumen des gesättigten Dampfes einmal mittels der Gleichung (10) und zweitens mittels der schon von Clausius zu diesem Zwecke benutzten Gleichung (1).

Die anderen Grössen, welche in diese Rechnung eingehen, sind schon näher besprochen. Den Druck des gesättigten Dampfes berechnen wir nach einer früher veröffentlichten Formel[1]) in Atmosphären aus:

$$(11) \quad \begin{cases} \vartheta \operatorname{Log} p = a\{\vartheta - \vartheta_{100}\} - b\{(\mathfrak{T} - \vartheta)^4 - (\mathfrak{T} - \vartheta_{100})^4\}, \\ a = 5{,}409, \quad b = 0{,}508 \,.\, 10^{-8}, \quad \mathfrak{T} = 638. \end{cases}$$

Führt man nun in (1) den Wert von ϱ nach (7) und den Wert von p nach (11) ein, so ergiebt sich:

1) M. Thiesen, Wied. Ann. 67. p. 692. 1899. Nach später ausgeführten Beobachtungen von M. Thiesen und K. Scheel über den Dampfdruck bei 0° bedarf die Formel allerdings einer kleinen Verbesserung, deren Ableitung aber verfrüht wäre und die wir hier unberücksichtigt lassen können.

$$(12)\qquad (v_1 - v_2)\frac{p}{R\vartheta} = \frac{\left(1 - \frac{\vartheta}{\mathfrak{T}}\right)^{1/8}}{1 - c\left\{\left(\frac{\vartheta}{\mathfrak{T}}\right)^3 - \frac{4}{3}\left(\frac{\vartheta}{\mathfrak{T}}\right)^3 + \frac{1}{2}\left(\frac{\vartheta}{\mathfrak{T}}\right)^4\right\}},$$

falls

$$(13)\qquad \begin{cases} c = \dfrac{6\,b\,\mathfrak{T}^4}{a\,\vartheta_{100} + b\{\mathfrak{T}^4 - (\mathfrak{T} - \vartheta_{100})^4\}} = 1{,}7737, \\ R = \dfrac{M\,\mathfrak{r}\,\mathfrak{T}^{1/8}}{a\,\vartheta_{100} + b\{\mathfrak{T}^4 - (\mathfrak{T} - \vartheta_{100})^4\}} \end{cases}$$

gesetzt wird und M den Modul der briggischen Logarithmen bezeichnet.

Wir vergleichen nun zunächst in der folgenden Tabelle die nach (10) berechneten Werte von $p\,v_1 / R\,\vartheta$ mit der rechten Seite von (12) und finden:

t	(12)	(10)	t	(12)	(10)
0	0,9992	0,9997	100	0,978	0,981
20	0,9980	0,9991	120	0,966	0,968
40	0,9969	0,9977	140	0,952	0,950
60	0,9940	0,9948	160	0,933	0,926
80	0,9873	0,9895	180	0,910	0,895

Die Uebereinstimmung kann als eine sehr befriedigende bezeichnet werden; wahrscheinlich sind für niedere Temperaturen die nach (10), für hohe die nach (12) berechneten Werte vorzuziehen, da im ersteren Falle die Unsicherheit von $dp/d\vartheta$ im zweiten die gemachten Vernachlässigungen überwiegen.

Obgleich nicht unmittelbar für die Controle von (10) verwendbar, berechnen wir noch aus (13) den Wert von R und multipliciren dabei $\mathfrak{r}$, um den Wert in mechanischem Maasse, Atmosphäre als Druckeinheit, zu erhalten, mit 41,34. Wir erhalten dann

$$R = 4{,}532.$$

Aus Regnault's Beobachtungen an Kohlensäure in Verbindung mit den Moleculargewichten habe ich früher $R = 1/0{,}2200 = 4{,}545$ abgeleitet.[1]) Auch diese Uebereinstimmung ist über-

1) M. Thiesen, Wied. Ann. 67. p. 692. 1899.

raschend gut und stützt die angenommenen Daten und Interpolationsformeln.

6. Nachdem die Daten für die Berechnung der einzelnen Terme, welche auf der rechten Seite von (2) stehen, angegeben sind, können wir zu der Berechnung von C_1 mittels dieser Gleichung übergehen. Es wird:

t	C_2	$d\varrho/d\vartheta$	$3\beta p\varrho\vartheta^{-4}$	C_1
0°	1,0082	−0,5446	0,0019	0,4655
20	1,0002	−0,5655	0,0054	0,4401
40	1,0011	−0,5884	0,0129	0,4256
60	1,0044	−0,6139	0,0266	0,4171
80	1,0088	−0,6423	0,049	0,415
100	1,0137	−0,6742	0,082	0,421
120	1,0189	−0,7102	0,127	0,436
140	1,0243	−0,7519	0,184	0,456
160	1,0299	−0,8000	0,253	0,483
180	1,0355	−0,8567	0,33	0,51

C_1 würde also nach dieser Rechnung eine bedeutende Aenderung mit der Temperatur und ein scharf ausgesprochenes Minimum in der Nähe von 70° aufweisen.

Aus C_1 leiten wir die specifische Wärme für constanten und sehr kleinen Druck C_0 ab. Aus (5) und (10) folgt

$$C_1 - C_0 = 6 R \beta p \vartheta^{-3}. \tag{14}$$

Die specifische Wärme bei gleichem Volumen und sehr geringer Dichte c_0 ergiebt sich dann durch die bekannte Gleichung

$$C_0 - c_0 = R. \tag{15}$$

Die specifische Wärme bei gleichem Volumen für die Dichte des gesättigten Dampfes ergiebt sich aus

$$C - c = -\vartheta \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)^2}{\frac{\partial v}{\partial p}}, \tag{16}$$

da diese Gleichung mittels (10) bei Vernachlässigung höherer Potenzen von β in

$$C_1 - c_1 = R(1 + 4\beta p \vartheta^{-3}) \tag{17}$$

übergeht. Der Vollständigkeit halber schreiben wir noch die aus (14), (15), (17) folgende Gleichung

(18) $$c_1 - c_0 = 2 R \beta p \vartheta^{-3}$$

hin. In folgender Tabelle sind die vier verschiedenen specifischen Wärmen zusammengestellt; dabei ist in calorischem Maasse

$$R = 0{,}1100$$

gesetzt worden.

t	C_1	C_0	c_1	c_0
0°	0,4655	0,4653	0,3554	0,3553
20	0,4401	0,4395	0,3297	0,3295
40	0,4256	0,4241	0,3146	0,3141
60	0,4171	0,4136	0,3048	0,3036
80	0,415	0,408	0,301	0,298
100	0,421	0,409	0,303	0,299
120	0,436	0,415	0,312	0,305
140	0,457	0,424	0,325	0,314
160	0,483	0,434	0,340	0,324
180	0,51	0,44	0,35	0,33

Sind die gemachten Annahmen im wesentlichen richtig, so würde demnach das Minimum der specifischen Wärmen auch bei unendlich kleinen Dichten vorhanden sein; nach den Anschauungen der kinetischen Gastheorie dürfte daher seine Ursache nicht in der gegenseitigen Beziehung der Molecüle, sondern müsste im Molecül selbst gesucht werden. Dieselbe Ursache würde dann wohl auch die verschiedenen Eigentümlichkeiten des flüssigen Wassers bedingen.

7. Eine ausreichende Prüfung der vorstehend gefundenen Resultate würde Beobachtungen der specifischen Wärme des Wasserdampfes bei niederer Temperatur erfordern, die bei der geringen Dichte des Dampfes zwar schwer, aber, wie ich glaube, nach der von Lummer und Pringsheim benutzten Methode, die Temperaturänderung bei isentropischer Druckänderung zu messen, vielleicht auch durch Messung der Schallgeschwindigkeit, mit hinreichender Genauigkeit ausführbar sein würden. Jedenfalls ist aber inzwischen zu untersuchen, wie weit die bisher vorliegenden Bestimmungen sich mit den Rechnungen vereinigen lassen.

Die directen Bestimmungen von Regnault[1]) wurden in der Weise ausgeführt, dass die gesamte Wärme, welche der Dampf abgiebt, wenn er sich bei Atmosphärendruck von einer über 100° liegenden Temperatur unter Condensation auf die Temperatur des Calorimeters abkühlt, gemessen wurde. Die Berechnung ist von Regnault etwas summarisch geführt worden, lässt sich aber, da die Anfangstemperaturen sehr nahe bei zwei verschiedenen Werten liegen, nicht wesentlich verbessern. Nur wird man die zweite Beobachtung der dritten Reihe verwerfen (grosses *K*!); ausserdem scheinen in der zweiten Reihe (vielleicht infolge falschen Temperaturgrades) alle Wärmemengen um etwa 0,008 ihres Wertes zu hoch gefunden zu sein. Berücksichtigt man dies, so führen alle vier Reihen auf Werte, die unter 0,48 liegen. Sieht man mit Regnault die erste Reihe als weniger genau an, so wird man

$$C = 0{,}478$$

als mittlere specifische Wärme des Wasserdampfes bei Atmosphärendruck im Temperaturintervall von 128—217° annehmen können.

Verbindet man diese Beobachtungen bei den niederen Temperaturen mit der von Regnault im Mittel gleich 636,67 gefundenen Gesamtwärme für 100°[2]), so kann man auch die specifische Wärme des Dampfes für nahe bei 100° gelegene Temperaturen berechnen.[3]) Die Genauigkeit dieser Bestimmung ist allerdings eine geringe, teils wegen des kleinen Temperaturintervalles, teils weil jetzt constante Fehler der einzelnen Reihen zu grossen Einfluss gewinnen. Lässt man die zweite Reihe und die zweite Beobachtung der dritten Reihe fort, so findet man

$$11{,}27\,/\,27{,}70 = 0{,}406,$$
$$9{,}79\,/\,24{,}44 = 0{,}401,$$
$$8{,}77\,/\,22{,}75 = 0{,}385.$$

1) V. Regnault, Relation des expériences **2.** oder Mém. de l'Acad. d. Sc. **26.** p. 167. 1862.

2) V. Regnault, Relation **1.** p. 698. 1847.

3) Vgl. M. Gray, Phil. Mag. (5) **13.** p. 337. 1882. Gray hätte allerdings von seinem Standpunkte aus gerade die Beobachtungen bei hoher Temperatur wählen müssen.

Man würde also etwa

$$C = 0{,}40$$

als mittlere specifische Wärme zwischen 100° und 125° anzunehmen haben.

Reducirt man noch der leichteren Vergleichbarkeit halber die vorstehenden Grössen auf unendlich kleinen Druck, indem man die aus (14) für $p = 1$ folgende Correction

$$- 6 R \beta \frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2 \vartheta_1^2 \vartheta_2^2}$$

anbringt, so findet man als Resultat von Regnault's Beobachtungen

$C_0 = 0{,}39$ zwischen 100° und 125°,
$C_0 = 0{,}470$ zwischen 128° und 217°.

Der erste Wert ist kleiner, der zweite grösser als man ihn nach den Zahlen der Tabelle p. 88 erwarten durfte. Für den ersten Wert kann die Abweichung den Regnault'schen Beobachtungen sehr gut zur Last gelegt werden, für den zweiten Wert ist dagegen zu beachten, dass die Zahlen der Tabelle wegen des grossen unsicher bekannten Einflusses der Abweichung vom Gasgesetze für hohe Temperaturen ganz unsicher werden.

8. Eine von de Lucchi ausgeführte Untersuchung[1]) ergab für das Verhältnis der specifischen Wärmen wenige Grade über 100° den Wert 1,277. Dies Verhältnis kann hinreichend genau mit C_1/c_1 unserer Tabelle bei 100° verglichen werden und hätte danach 1,39 sein müssen; die Abweichung ist die entgegengesetzte, als sie nahe bei 100° nach Regnault gefunden wurde.

Die von de Lucchi benutzte Methode nach Clément und Desormes ist der Theorie nach eine vortreffliche, da das Verhältnis durch den Versuch ohne jede Kenntnis von anderen Grössen bestimmt wird. Doch ist es auch bekannt, dass der Versuch namentlich bei zu kleinem benutzten Gefässe zu kleine Werte des Verhältnisses giebt. Da das von de Lucchi benutzte Gefäss nur 4 Liter fasste und die einzelnen Versuche um 8 v. H. voneinander abweichen, so ist wohl auch ein grösserer constanter Fehler nicht ausgeschlossen.

1) G. de Lucchi, Nuovo Cimento (3) **11.** p. 21. 1882.

9. Mehrfach ist die Schallgeschwindigkeit in Wasserdampf bestimmt worden. Die Verwertung dieser Grösse zur Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärmen beruht zwar auf derselben theoretischen Beziehung wie die Methode von Clément und Desormes, setzt aber noch die Kenntnis von mehreren anderen Grössen voraus. Ist u die Schallgeschwindigkeit, so ist

$$\frac{C}{c} = u^2 \frac{\partial v^{-1}}{\partial p}. \tag{19}$$

Durch Benutzung von (10) ergiebt sich hieraus genähert

$$\frac{C}{c}(1 - 2\beta p \vartheta^{-3}) = \frac{u^2}{R\vartheta}.$$

Im allgemeinen wird u nicht direct, sondern durch Vergleichung mit Luft bestimmt; giebt man den Grössen, die sich auf Luft beziehen, den Index $_L$ und vernachlässigt die Abweichung der Luft vom Gasgesetze, so wird

$$\frac{C}{c}(1 - 2\beta p \vartheta^{-3}) = \frac{u^2}{u_L^2} \frac{\vartheta_L}{\vartheta} \frac{C_L}{c_L} \frac{R_L}{R}. \tag{20}$$

Die für Wasserdampf bei nicht zu hohen Temperaturen vorliegenden Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle vereinigt; zur Berechnung des in der letzten Columne unter k enthaltenen Wertes der rechten Seite von (20) ist dabei

$$\frac{C_L}{c_L} \frac{R_L}{R} = 1{,}405 \frac{17{,}96}{28{,}87} = 0{,}874$$

angenommen worden.

Beobachter	$273 - \vartheta$	u	u_L	$273 - \vartheta_L$	k
Beyme[1])	78	88	64,38	0	1,27
Jaeger[2])	92,3	75,39	56,45	20	1,25
„	93,9	75,48	56,55	20	1,24
„	96,6	76,59	56,28	20	1,29
Masson[3])	95	129,5	93,0	0	1,26
Neyreneuff[4])	100?	40,48	28,5	10	1,34

1) F. Beyme, Inaug.-Diss. p. 39 u. 41. Zürich 1884.
2) W. Jaeger, Wied. Ann. **36.** p. 183. 1889.
3) A. Masson, Ann. de chim. et phys. (3) **53.** p. 283. 1858.
4) V. Neyreneuff, Ann. de chim. et phys. (6) **9.** p. 544. 1886.

Bei Beyme, Masson, Neyreneuff war der Dampf gesättigt, bei Jaeger war er nur zu 0,5—0,7 gesättigt.

Ferner liegt noch eine Untersuchung Cohen's vor, die bei höheren Temperaturen und verschiedenen Dichten ausgeführt und mit ähnlichen Daten, wie sie oben angenommen wurden, berechnet ist.[1]) Cohen findet für k keine deutliche Abhängigkeit von Temperatur und Dichte, im Mittel 1,287 mit den extremsten Werten 1,320 und 1,252.

Andererseits folgt aus den Daten der Tabelle p. 88:

$\vartheta - 273$	$\frac{C_1}{c_1}$	$\frac{C_0}{c_0} = k_0$	k_1
60	1,37	1,36	1,35
80	1,38	1,37	1,35
100	1,39	1,37	1,34
120	1,40	1,36	1,31
140	1,41	1,35	1,27
160	1,42	1,34	1,21
180	1,44	1,33	1,14

Für die niedrigeren Temperaturen besteht demnach eine Uebereinstimmung nur mit Neyreneuff, dessen Resultat zwar das Mittel einer grossen Zahl von Beobachtungen ist, aber von vornherein wohl nicht als besonders zuverlässig anzusehen wäre. Die Zahlen Jaeger's sind vielleicht, seinen eigenen Angaben entsprechend, durch eingedrungene Luft zu niedrig ausgefallen. Die Sicherheit der Zahlen Beyme's und Masson's wird schwer zu schätzen, aber jedenfalls keine sehr hohe sein. Ich glaube daher, dass man in diesen Versuchen über die Schallgeschwindigkeit im Wasserdampf zwar keine Bestätigung, aber auch keine entschiedene Widerlegung der angenommenen Daten erblicken darf.

Die Versuche Cohen's fallen in Temperaturen, für welche die vorstehend berechneten Werte der k_0 und k_1 schon viel zu unsicher werden; andererseits weisen aber auch die Beobachtungsresultate zu grosse Schwankungen auf, um aus ihnen sichere Schlüsse ziehen zu können. Der Ordnung nach ist eine Uebereinstimmung vorhanden.

1) R. Cohen, Wied. Ann. 37. p. 628. 1889.

10. Fasst man nun alles zusammen, so ist eine Verbesserung der Zahlen für die specifischen Wärmen des Wasserdampfes, wie sie die Tabelle p. 88 giebt, nur für höhere Temperaturen, bei denen die Zahlen der Tabelle auch bei den gemachten Annahmen ganz unsicher werden, mit hinreichender Bestimmtheit angezeigt. Man kommt zu einer Darstellung, welche die Versuche Regnault's für höhere Temperaturen wiedergiebt, ohne mit unseren anderen Annahmen in merklichen Widerspruch zu treten, wenn man

$$C_0 = 0{,}4610 - 0{,}095\,\frac{t}{80} + 0{,}044\left(\frac{t}{80}\right)^2$$

setzt.

Jedenfalls wären genauere Bestimmungen der Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur und der Abweichung vom Gasgesetze für Wasserdampf sehr erwünscht, da die bisherigen Bestimmungen gar nicht oder doch nur mit Hülfe von nicht genügend sicher gestellten Annahmen den Forderungen der Theorie und selbst der Technik genügen.

(Eingegangen 4. Juni 1902.)

4. *Ueber Pyro- und Piezomagnetismus der Krystalle;*
von W. Voigt.

(Mitgeteilt aus den Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Mathem.-physik. Klasse, Heft 1, 1901.)

1. *Einleitung.* Die von altersher bekannten Erscheinungen der Pyroelektricität und die durch die Herren J. und P. Curie in den letzten Decennien neu aufgefundenen der Piezoelektricität haben unzweifelhaft mehr als einen Physiker zu der Frage geführt, ob sich kein Analogon zu diesen Wirkungen auf *magnetischem* Gebiete finden lassen möchte, d. h. also, ob nicht gewisse Krystalle durch Erwärmung und durch Deformation magnetisch erregt werden. Positive Resultate bezüglicher Beobachtungen sind indessen nicht publicirt worden, und es hat sich demgemäss die Vorstellung ziemlich fest eingebürgert, dass Pyromagnetismus und Piezomagnetismus in Wirklichkeit überhaupt nicht existiren.

Die moderne Elektronentheorie der Elektrodynamik zwingt indessen dazu, diese Ansicht zu revidiren. Sind in (erwärmten) Körpern, wie solches durch die Zeeman'sche Entdeckung so wahrscheinlich gemacht wird, elektrische Massen vorhanden, die sich in geschlossenen Bahnen bewegen, so existiren in ihnen auch magnetische Felder mit Symmetrieverhältnissen, die mit den Symmetrien der Molecüle zusammenfallen müssen, und es ist kein Grund einzusehen, warum nicht Krystalle gewisser Gruppen durch sie permanente magnetische Momente erhalten sollten, die sich dann durch Temperaturänderung und durch Deformation ändern müssten. Und da aus den Vorgängen der Piezoelektricität erhellt, dass durch Deformationen endlicher Krystallpräparate auch solche Molecüle, die ursprünglich kein elektrisches Moment besitzen können, dergleichen erhalten, so ergiebt sich die Wahrscheinlichkeit dafür, dass auch gewisse Krystallgruppen, die bei dem gewöhnlichen Zustand allseitig gleichen Druckes kein magnetisches Moment zeigen können, ein solches durch geeignete Deformationen an-

nehmen möchten. Die Elektronentheorie nötigt also dazu, Pyro- und Piezomagnetismus als vorhanden anzusehen und die Ergebnislosigkeit der bisherigen Beobachtungen nur dahin zu deuten, dass die Vorgänge zu ihrem Nachweis feinere Mittel erfordern, als bisher dafür in Bewegung gesetzt worden sind. Von dem Standpunkt dieser Theorie aus gewinnt somit nicht allein das Problem des Nachweises jener Wirkungen grössere Bedeutung, es hat auch schon *die Festlegung einer oberen Grenze, welche sie jedenfalls nicht erreichen,* ein gewisses Interesse.

Von diesen Ueberlegungen geleitet, habe ich mich, gefördert durch eine Unterstützung seitens der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften, seit einiger Zeit mit Versuchen über magnetische Erregung einiger Krystalle beschäftigt, die nach ihren Symmetrieverhältnissen pyro- oder piezomagnetisch sein können. Obgleich ich die Untersuchung noch keineswegs als abgeschlossen betrachte, so teile ich doch eine Reihe der erhaltenen Resultate im Folgenden mit, weil sie das darstellen, was ich mit den zunächst verfügbaren Mitteln zu erzielen vermochte. Ich beabsichtige, die Beobachtungen nach Maassgabe des eingehenden Krystallmateriales, um dessen Beschaffung ich dauernd bemüht bin, fortzusetzen. Offenbar kann nur eine systematische Durchforschung der in Betracht kommenden Substanzen volle Aufklärung geben. Dabei wird es Glückssache sein, ob sich Krystalle stärkerer Wirkung früher oder später einstellen, wie es z. B. Glückssache war, dass Hall bei seinem Forschen nach dem von ihm gesuchten Effect bald auf Wismut verfiel.

2. *Symmetrieverhältnisse.* Um festzustellen, welche Krystalle überhaupt pyro- oder piezomagnetische Erregungen gestatten, wird es nötig sein, von denjenigen allgemeinen Symmetrieüberlegungen auszugehen, die Aufklärung darüber geben, bei welchen Krystallgruppen und bei welcher Art der Erregung die eine oder die andere Wirkung überhaupt allein auftreten kann. Die betreffenden Untersuchungen sind meines Wissens bisher überhaupt noch nicht systematisch durchgeführt worden, und ihre Resultate dürften daher auch ein selbständiges Interesse erregen. Dabei mag die Anordnung der 32 Krystallgruppen und ihre Charakterisirung durch voneinander unab-

hängige Symmetrieelemente in der von mir früher schon wiederholt benutzten Weise[1]) vorgenommen werden.

Es handelt sich, wie später zu zeigen, bei den Vorgängen der pyro- und der piezomagnetischen Erregungen um *centrisch-symmetrische* Vorgänge; den krystallographischen Symmetrieelementen superponirt sich somit ein Centrum der Symmetrie, und infolge hiervon ziehen sich die 32 Krystallgruppen in 11 Obergruppen zusammen, die ausschliesslich durch die dem Vorgang individuellen Symmetrie*axen* charakterisirt werden können. Bezeichnet man durch das Symbol A_s^n die Existenz einer n zähligen Symmetrieaxe in einer Coordinatenrichtung s, so erhält man folgendes Schema:

Triclines System

Gruppe 1 und 2 keine Symmetrieaxe.

Monoclines System

Gruppe 3, 4, 5 A_z^2.

Rhombisches System

Gruppe 6, 7, 8 $A_z^2\ A_x^2$.

Rhomboedrisches System

Abt. I. Gruppe 9, 10, 11 $A_z^3\ A_x^2$

Abt. II. Gruppe 12, 13 A_z^3.

Tetragonales System

Abt. I. Gruppe 14, 15, 16, 19 $A_z^4\ A_x^2$

Abt. II. Gruppe 17, 18, 20 A_z^4.

Hexagonales System

Abt. I. Gruppe 21, 22, 23, 26 $A_z^6\ A_x^2$

Abt. II. Gruppe 24, 25, 27 A_z^6.

Reguläres System

Abt. I. Gruppe 28, 29, 30 $A_x^4\ A_y^4$

Abt. II. Gruppe 31, 32 $A_x^2 \sim A_y^2 \sim A_z^2$.

Hierbei bedeutet $\sim$ die Gleichwertigkeit zweier Symmetrieaxen; die Bezeichnung der Gruppen entspricht dem Vorschlage von Schönflies.

1) W. Voigt, Compendium der theoretischen Physik **1.** p. 183. Leipzig 1895; Die fundamentalen physikalischen Eigenschaften der Krystalle p. 191. Leipzig 1898; Gött. Nachr. **3.** p. 355. 1900.

3. *Beobachtungsmethode.* Die Beobachtungen über die magnetische Erregung wurden an *Cylindern* angestellt, die in der weiter unten beschriebenen Weise aus gewissen Krystallen ausgeschnitten waren und nach der Theorie constante longitudinale Momente besitzen oder erhalten, demgemässs also mit gleichmässigen Belegungen ihrer Grundflächen äquivalent sein sollten. Direct gemessen wurden die Wirkungen, die jene Präparate auf ein nahes astatisches Nadelsystem ausübten.

Dieses System bestand aus zweimal zehn aus Uhrfedern von ca. 1,2 mm Breite hergestellten Stahlstreifchen von etwa 9 mm Länge, die auf ein System von Glasfäden so aufgekittet waren, dass zwei Gruppen von je fünf Nadelpaaren entstanden. Das Ganze war innerhalb eines ziemlich weit evacuirten Glasrohres an einem Quarzfaden so aufgehängt, dass es in der Ruhelage dem Quarzfaden eine merkliche Drillung nicht erteilte. Die durch einen Richtmagneten erzwungene Ruhelage schloss nur einen kleinen Winkel mit dem magnetischen Meridian ein; um ihre Schwankungen durch Aenderungen des Erdfeldes zu vermindern, war nach dem von Raps gemachten Vorschlag ein System sorgfältig ausgeglühter Eisendrähte in der Höhe des schwächeren Nadelsystems senkrecht zu dessen Ruhelage so aufgestellt, dass die Drehung eines ziemlich grossen und kräftigen Stabmagneten an der Beobachtungsstelle aus der ostwestlichen in die westöstliche Lage die Nadel nur kaum merklich beeinflusste.

Zur Minderung thermischer und elektrostatischer Einwirkungen war das die Magnetnadeln enthaltende Glasrohr mit einem Mantel von dünnem Kupferblech umgeben.

Aber trotz aller dieser Vorsichtsmaassregeln gelang es nur selten, die Ruhelage des Nadelsystems auf längere Zeiten leidlich constant zu erhalten. Selbst wenn, wie zur Vermeidung der Einwirkung des Strassenverkehres notwendig, in spätester Abendstunde beobachtet wurde, zeigten sich häufig ganz unregelmässige Schwankungen, deren Ursache nicht zu eruiren war, und die viele, ja wohl die meisten Messungsreihen unbrauchbar machten. Aus dem gleichen Grunde war es unthunlich, dem System die höchste an sich erreichbare Empfindlichkeit zu erteilen; denn die hierfür notwendige Schwingungsperiode von nahezu 1 Minute verhinderte die

wünschenswerte häufige Controlirung der Ruhelage. Da überdies bei den langsamsten Schwingungen die Amplituden so stark abnahmen, dass die gewöhnliche Regel der Bestimmung der Ruhelage aus drei Umkehrpunkten versagte, so erschien es am vorteilhaftesten, bei Perioden von ungefähr 20 Sec. zu beobachten und die Genauigkeit durch eine Vermehrung der Anzahl der einzelnen Bestimmungen zu vergrössern. Indem der Sinn der Erregung des Krystallpräparates von einer Beobachtung zur folgenden regelmässig gewechselt wurde, liess sich der Gang der Ruhelage von 40 zu 40 Sec. (die einzelne Bestimmung erstreckte sich über zwei volle Perioden) feststellen. Beibehalten wurden nur Beobachtungsreihen, bei denen die Ruhelage entweder regelmässig in einer und derselben Richtung wanderte, oder, wenn unregelmässig, dann in sehr kleinen Bereichen, z. B. im Verlauf von 25—30 Bestimmungen nur innerhalb weniger Millimeter der 2 m von dem Nadelsystem entfernten Scala variirte.

Ueber die Empfindlichkeit der Beobachtungsmethode, die bei den verschiedenen Versuchen etwas verschieden war, wird in dem Bericht über letztere Rechenschaft abgelegt werden. Hier mag nur bemerkt werden, dass ihre Bestimmung durch die Messung des Ausschlages geschah, den eine an Stelle des Krystallpräparates gebrachte und *diesem möglichst gleichgestaltete* Drahtrolle beim Hindurchleiten eines sehr schwachen, in seiner Intensität gemessenen Stromes dem astatischen Nadelsystem erteilte. Die mit der Vorrichtung noch eben constatirbaren Polstärken besassen die Grössenordnung 10^{-7} bis 10^{-8} (g, cm, sec).

4. *Formeln für die pyromagnetische Erregung.* Wie im Falle der Pyroelektricität stellen sich auch die Gesetze der pyromagnetischen Wirkungen am einfachsten mit Hülfe einer gewissen scalaren Function, der freien Energie dar, die man in erster Annäherung als in den Feldcomponenten lineär ansetzen kann. Man gelangt so zu dem Ansatz

$$(1) \qquad -\xi = m_1 A + m_2 B + m_3 C,$$

wobei m_1, m_2, m_3 Functionen der Temperatur bezeichnen, und A, B, C, die Feldcomponenten, *axiale* Natur haben, d. h. bei Umkehrung aller Coordinatenrichtungen ihr Vorzeichen beibehalten.

Es stellen dann

$$(2)\quad a = -\frac{\partial \xi}{\partial A} = m_1, \quad b = -\frac{\partial \xi}{\partial B} = m_2, \quad c = -\frac{\partial \xi}{\partial C} = m_3$$

die Componenten des specifischen magnetischen Momentes nach den Coordinatenaxen dar;

$$(3)\qquad \eta = -\frac{\partial \xi}{\partial \tau} = m'_1 A + m'_2 B + m'_3 C,$$

wobei $\partial m / \partial \tau = m'_h$ gesetzt ist, bedeutet die Entropie der Volumeneinheit.

Die Specialisirung des Ansatzes (1) auf die einzelnen Obergruppen des Schemas von p. 96 ergiebt folgendes Resultat:

Triclines System
m_1, m_2, m_3.

Monoclines System
$0, 0, m_3$.

Rhombisches System
$0, 0, 0$.

Rhomboedrisches System
Abt. I. $0, 0, 0$;
Abt. II. $0, 0, m_3$.

Tetragonales System
Abt. I. $0, 0, 0$;
Abt. II. $0, 0, m_3$.

Hexagonales System
Abt. I. $0, 0, 0$;
Abt. II. $0, 0, m_3$.

Reguläres System
$0, 0, 0$.

Diese Tabelle zeigt, dass die *wahre*, d. h. durch räumlich constante Temperaturänderung eintretende pyromagnetische Erregbarkeit keine besonders häufige Eigenschaft der Krystalle ist, zumal da für die zweiten Abteilungen des vierten bis sechsten Systems relativ wenige Vertreter existiren; erregbare Substanzen, welche Krystalle in für die Beobachtung ausreichenden Dimensionen liefern, sind sogar recht selten.

Ueber die Abhängigkeit der Parameter m von der Temperatur ist von vornherein garnichts auszusagen; stellt man sich auf den Standpunkt der Ionentheorie, so wird man annehmen dürfen, dass sie mit steigender Temperatur zunehmen und nur bei dem absoluten Nullpunkt verschwinden.

Ein rotirendes Elektron repräsentirt einen Elementarstrom von einer seiner Umlaufsdauer T indirect proportionalen Stärke J, und somit einen Elementarmagneten von einem Moment, das mit J und mit der Grösse der umlaufenen Fläche F proportional ist. Nun ist aber, wenn wir zur Ab-

schätzung der vorliegenden Verhältnisse die Bahnen der Elektronen als kreisförmig annehmen, die lebendige Kraft Ψ der Bewegung gleich $2\pi MF/T^2$, unter M die Masse des Elektron verstanden; es folgt demnach das Moment des Elementarmagneten proportional mit dem Product aus Ψ und $1/T$. Soweit bei höherer Temperatur nicht ganz neue Bewegungsarten auftreten, würde T als constant anzusehen und somit das Moment mit Ψ, d. h. mit der absoluten Temperatur, proportional sein müssen.

5. *Beobachtungen über Pyromagnetismus.* Einen hochtemperirten Krystall auf das oben beschriebene Nadelsystem einwirken zu lassen, erwies sich als völlig unthunlich. Schon bei geringer Erwärmung über die Temperatur der Umgebung wirkt ein genäherter Körper derartig verändernd auf die Astasirung der Magnete ein, dass eine leidlich constante Ruhelage gar nicht zu erzielen ist. Bleibt man aber in so grosser Entfernung, dass man diese thermischen Einwirkungen durch geeignete Schirme herabdrücken kann, so verringert man die Empfindlichkeit der Beobachtungsmethode ausserordentlich.

Da nun die gewöhnliche Zimmertemperatur keinen Ausnahmefall darstellt, bei welchem das Moment verschwinden sollte, das bei anderen Temperaturen eintritt, so sind die Beobachtungen auch nur bei dieser angestellt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Zunahme des zu erwartenden magnetischen Momentes mit steigender Temperatur durch die schnell wachsende Unsicherheit der Messung mehr wie compensirt wird, und somit die eingeführte Beschränkung die Verhältnisse keineswegs besonders ungünstig gestaltet.

Freilich tritt dabei die Schwierigkeit ein, dass man von einem beobachteten permanenten magnetischen Moment nicht mit Sicherheit sagen kann, ob es den gesuchten pyromagnetischen Effect darstellt. In dieser Hinsicht wirkt jedenfalls das *Fehlen* einer messbaren Erregung entscheidender, als das *Vorhandensein*. Im letzteren Falle wird man immer die Möglichkeit zugeben müssen, dass das beobachtete Moment von irgend einer äusseren magnetischen Einwirkung erzeugt, und zurückgeblieben ist. Auch die directe Untersuchung der Coercitivkraft der Substanz giebt keine eindeutige Entscheidung, da sich immer eine remanente Erregung der wahren pyro-

magnetischen superponiren kann. Aber die Schwierigkeit ist im Grunde bei Beobachtungen unter wechselnden Temperaturen dieselbe; auch hier wird man kaum sicher entscheiden können, ob es sich um die Aenderung einer remanenten Magnetisirung mit der Temperatur, oder um eine pyromagnetische Erregung handelt.

Ein Umstand ist natürlich zur Prüfung der angeregten Frage bis zu einem gewissen Grade entscheidend zu verwerten: der beobachtete Magnetismus muss der Symmetrie des Krystalles entsprechen. Widerspricht er letzterer, so ist er selbstverständlich secundär; er *kann* aber auch secundär sein, wenn er den Symmetriegesetzen folgt, wie z. B., wenn die Coercitivkraft parallel der krystallographisch ausgezeichneten Richtung einen besonders grossen Wert besitzt.

Was die benutzte Beobachtungsmethode angeht, so wurde das zu untersuchende Krystallpräparat, das die Gestalt eines gestreckten Parallelepipedon von rund 5 cm (dem ungefähren Abstand der Mittelpunkte der beiden Nadelsysteme) Länge besass, dem astatischen System in verticaler Stellung genähert, während einmal das eine Ende (+) und das andere Mal das andere (—) sich oben befand. Hierzu war das Präparat, in eine kleine hölzerne Fassung eingepasst, mit dieser um eine horizontale Axe *A* drehbar angebracht, die sich in der Höhe der Mitte des astatischen Systems, normal zu dessen Ruhelage befand. Die Drehung liess sich mittels einer Schnur vom Beobachtungsplatz aus bewirken und war durch zwei Anschläge, die den beiden verticalen Positionen entsprachen, begrenzt.

Durch sorgfältige Vermeidung aller merklich magnetisirbaren Körper in dem beweglichen Teil war erreicht, dass bei der so ausgeführten Drehung eines äusserst schwach magnetischen Präparates nur ganz kleine Ausschläge eintraten. Um in solchen Fällen deutlich ablesbare Umkehrpunkte zu erhalten, musste dem Nadelsystem eine Anfangsamplitude erteilt werden, und die starke Dämpfung, welche die Schwingungen erlitten, machte nötig, dass die auf dasselbe ausgeübten Impulse in regelmässigen Intervallen wiederholt wurden. Hierzu war in der Nähe des Magnetsystems eine kleine Drahtrolle angebracht, durch die vom Beobachtungsplatz aus ein

schwacher Strom gesandt werden konnte, — eine Einrichtung, die sich auch zur Beruhigung der etwa zu stark schwingenden Nadel nützlich erwies.

Da bei der starken Dämpfung der Schwingungen des Nadelsystems selbst bei schnelleren Schwingungen die gewöhnliche Methode zur Bestimmung der Ruhelage aus drei Umkehrpunkten nicht völlig streng richtig ist, so war Sorge zu tragen, dass bei jeder Beobachtungsreihe mit möglichst gleichen Schwingungsamplituden operirt wurde. Die immerhin nur unvollkommene Erreichung dieser Forderung dürfte eine der wesentlichsten Fehlerquellen bilden. Es steht zu hoffen, dass ihr Einfluss durch Steigerung der Anzahl der Einzelablesungen herabgedrückt worden ist.

Die Beobachtungen verliefen nun folgendermaassen. Bei der Anfangsposition $\pm$ [1]) des Präparates wurde die Nadel durch einen Stromstoss in Schwingungen von ca. 10 mm Amplitude versetzt und hiernach die Bestimmung von drei Umkehrpunkten ausgeführt. Während der nächsten einfachen Schwingung wurde erst ein neuer Stromstoss ausgeübt und sodann schnell das Krystallpräparat in die Position $\mp$ umgekehrt; nach Auslassung des nächsten Umkehrpunktes wurden abermals drei Ablesungen gemacht, die sich nun ebenso folgten, wie die des ersten Tripels. Weiter wiederholte sich stets dieselbe Reihe von Operationen: Stromstoss, Umkehrung des Präparates, Auslassung eines Umkehrpunktes, Notirung der drei folgenden. Bei hinreichend stark magnetischen Präparaten kam der Stromstoss in Wegfall; im übrigen verlief alles, wie soeben dargestellt.

Nach 20—30 derartigen Beobachtungen wurde der Krystall in seiner Fassung durch eine Drehung von 180° um die Axe A umgekehrt und sodann, von der Position $\mp$ beginnend, die ganze Reihe wiederholt. Hierauf wurde die ursprüngliche Anordnung wieder hergestellt und der Wechsel einige Male wiederholt. Da der Krystall durch die feste Einpassung in die drehbare Fassung bis auf die Umkehrung der $\pm$ Enden in beiden Anordnungen dieselbe Lage gegen das Nadelsystem einnahm, so eliminirt die Combination der Beobachtungsreihen

1) d. h. der mit + bezeichnete Pol oben, der mit − unten.

mit gerader und der mit ungerader Ordnungszahl die Einwirkung etwaiger Magnetismen in den mit der Fassung beweglichen Teilen, daneben auch die Ungenauigkeit in der Gleichwertigkeit beider Positionen des Krystalles und die Influenzwirkung des Erdmagnetismus, vorausgesetzt, dass das Präparat genau symmetrisch gestaltet war. Der Beobachtung sind bisher nur zwei Substanzen unterzogen worden.

a) *Dolomit von Traversella* (Abt. II des rhomboedrischen Systems).

Zur Verfügung stand ein Spaltungsstück dieses schönen, völlig farblosen Vorkommens, das indessen durch Sprünge und Fortwachsungserscheinungen seine Durchsichtigkeit zu einem beträchtlichen Teile eingebüsst hatte. Da seine Dimensionen zur directen Herstellung einer der Axe parallelen Säule von der gewünschten Länge nicht ausreichte, so war es nötig, letztere aus drei prismatischen Stücken von bez. 1,45, 1,95 und 1,45 cm Länge durch gleichsinnige Zusammenfügung derselben aufzubauen. Das so entstandene prismatische Präparat hatte 4,9 cm Länge, 2,0 cm Breite, 1,55 cm Dicke; die letzte Dimension lag bei den Versuchen der p. 101 erwähnten Drehungsaxe *A* parallel.

Das Präparat erwies sich als ausserordentlich schwach magnetisch, sodass, um beobachtbare Schwingungen des Nadelsystems zu erzielen, die Anwendung von Stromstössen nötig war. Es mag daran erinnert werden, dass dieselbe nach p. 101 ein Element der Unsicherheit in die Beobachtungen einführt.

Die wohl am besten gelungene Beobachtungsreihe ergab folgende Ausschläge, wobei die Zeichen $\pm$ und $\mp$ die Art der Stellung des Präparates *in der Fassung* andeuten.

$\pm(+1{,}1)$, $\mp(+0{,}5)$, $\pm(+0{,}8)$, $\mp(+0{,}65)$, $\pm(+1{,}1)$ mm,

also im Mittel

$$\pm(+1{,}0),\ \mp(+0{,}6)\text{ mm}.$$

Es ergiebt sich aus diesen Zahlen, dass die Ausschläge zum grösseren Teil auf dem Magnetismus der Fassung beruhen; 0,2 mm sind auf die Einwirkung einer *Umkehrung* des Präparates gegen das Nadelsystem zu rechnen, und da hierbei die eigentliche Wirkung der magnetischen Erregung *verdoppelt*

auftritt, so bleibt für letztere nur der gerade an der Grenze der Wahrnehmbarkeit liegende Effect von 0,1 mm übrig. Andere Beobachtungen gaben dafür stets gleichen Sinn und gleiche Grössenordnung, sodass es als ziemlich wahrscheinlich bezeichnet werden darf, dass das benutzte Präparat wirklich eine Spur von permanentem Magnetismus besessen hat.

Um dessen Stärke in absoluten Einheiten auszudrücken, wurde eine dem Präparat gleichgestaltete Rolle, die 73 Windungen auf ihrer Länge von 4,5 cm besass, an dessen Stelle gebracht. Ein Strom von 10^{-6} (g . cm . sec) in elektromagnetischen Einheiten ergab 100 mm Ausschlag auf der Scala.

Hieraus folgt, dass *das magnetische Moment der Volumeneinheit des untersuchten Dolomits den Betrag von*

$$1{,}6 \,.\, 10^{-8} (\mathrm{g} \,.\, \mathrm{cm} \,.\, \mathrm{sec})$$

jedenfalls nicht übersteigt.

Für brasilianischen Turmalin habe ich früher eine rohe Bestimmung seines permanenten *elektrischen* Momentes bei Zimmertemperatur angestellt und dabei gefunden, dass dasselbe jedenfalls grösser ist, als 33 (g . cm . sec), insofern alle Fehlerquellen nur dahin wirken können, den beobachteten Wert zu klein zu machen. Hieraus ergiebt sich die interessante Beziehung, dass, entsprechende Einheiten vorausgesetzt, das magnetische Moment des Dolomits mindestens 2000 Millionen Mal kleiner ist, als das elektrische Moment des Turmalins bei Zimmertemperatur.

b) *Apatit aus Canada* (Abt. II des haxagonalen Systems).

Das Beobachtungsmaterial lieferte ein Krystallfragment von ca. 12 cm Länge bei 4 cm Durchmesser. Die Substanz ist nicht völlig homogen, vielfältig von Sprüngen und auch von vereinzelten kleinen blasenförmigen Hohlräumen durchsetzt; doch sind die begrenzenden Flächen der sechsseitigen Säule gut eben und stellenweise sogar hellglänzend. Die Farbe ist bräunlich.

Es wurde zunächst aus der kleineren und minderwertigen Hälfte des Krystalles ein Präparat in der ungefähren Grösse des oben beschriebenen Dolomitparallelopipedes, nämlich von 4,5 cm Länge, 1,97 cm Breite, 1,66 cm Dicke, die Längsrichtung parallel zur Krystallaxe liegend, hergestellt, und da

dies bei der Anfertigung zerbrach und nur mit einigem Substanzverlust an der Bruchfläche wieder zusammengesetzt werden konnte, so wurde der Rest des Krystalles zu einem etwas grösseren Parallelopiped von beiläufig 5,7 cm Länge, 2,26 cm Breite, 1,85 cm Dicke und gleicher Orientirung verarbeitet. Mit diesem zweiten Präparat sind die hauptsächlichen Beobachtungen angestellt.

Es zeigte sich sogleich eine gar nicht unbedeutende magnetische Wirkung, sodass von der Erzeugung von Schwingungen der Magnetnadel mittels Stromstössen durchaus abgesehen werden konnte. Fünf Messungsreihen ergaben folgende Zahlen

$$\pm(+\,15{,}8),\quad \mp(-\,10{,}6),\quad \pm(+\,16{,}8),\quad \mp(-\,10{,}5),\quad \pm(+\,16{,}4)\text{ mm};$$

die erste von ihnen ist unsicherer, als die übrigen, da während der betreffenden Beobachtungen die Ruhelage ziemlich unregelmässig schwankte. Die Mittelwerte

$$\pm(+\,16{,}3),\quad \mp(-\,10{,}5)\,\text{mm}$$

ergeben neben einer bedeutenden Einwirkung des Krystalles eine kleinere der mit ihm gedrehten, von der früher benutzten abweichenden Fassung; auf den Krystall entfällt der Anteil von

13,4 mm.

Beiläufig mag bemerkt werden, dass eine orientirende Beobachtung mit dem p. 103 erwähnten kleineren und schadhaften Präparat Resultate lieferte, die nach den nötigen Reductionen wegen der Dimensionen den oben mitgeteilten ziemlich nahe liegen; dass sie um etwa den vierten Teil kleiner ausfielen, erklärt sich wohl dadurch, dass das Präparat selbst Defecte zeigte und aus dem gestörten Ende des Krystalles ausgeschnitten war.

Da die bräunliche Farbe des benutzten Apatit auf beigemengtem Eisenoxydul beruhen dürfte, so lag die Möglichkeit vor, dass dieses eine permanente Magnetisirung besessen und so die beobachtete Wirkung ganz oder teilweise veranlasst hätte. Um diese Frage zu entscheiden, erhitzte ich das Krystallpräparat in zum magnetischen Meridian normaler Lage vier Stunden lang bis zu beginnender Glühhitze in einem kupfernen Kasten. Trotz einer Umhüllung von Asbestpappe hatte hierdurch das Präparat an Festigkeit sehr verloren;

bei dem Einpassen in die inzwischen abgeänderte Fassung brach es an zwei Stellen durch und musste mit einer Spur von Canadabalsam zusammengekittet werden. Die Schwingungsdauer der Magnetnadel war von 21″ auf 16″ herabgesetzt worden; um die beobachteten Zahlen mit den oben angegebenen vergleichbar zu machen, sind sie mit dem Verhältnis der Quadrate dieser Zahlen, d. h. mit $441/256 = 1{,}72$, multiplicirt. So ergaben drei Beobachtungsreihen

$$\pm(+14{,}6), \quad \mp(-12{,}7), \quad \pm(+15{,}0)\,\text{mm},$$

also bei Bildung des Mittels

$$\pm(+14{,}8), \quad \mp(-12{,}7)\,\text{mm}.$$

Es entfällt also auf den Krystall

13,8 mm;

die Zahl stimmt vollständig mit dem vor dem Ausglühen gefundenen 13,4 mm, da die Bestimmung der Schwingungsdauern ohne grosse Genauigkeit ausgeführt, insbesondere die Angabe 21″ bei der ersten Beobachtung etwas nach oben abgerundet war. In der That handelte es sich ja hier nur um die Frage, ob durch das Ausglühen eine *bedeutende* Veränderung des beobachteten magnetischen Momentes einträte.

Um zu untersuchen, ob der benutzte Apatit überhaupt remanenten Magnetismus in merklicher Stärke *aufnähme*, wurde das kleinere Präparat zunächst in dem ursprünglichen Zustand einer Beobachtung unterworfen und sodann, nachdem es 25 Minuten lang einem magnetischen Feld von der 20 fachen Stärke des Erdfeldes ausgesetzt gewesen war.

Eine Einwirkung dieser Behandlung liess sich nicht sicher constatiren. Dagegen ergab sich starker remanenter Magnetismus, als das Präparat sich 3 Minuten lang in einem Feld von mehreren tausend Einheiten befunden hatte.

Um die Verhältnisse möglichst allseitig zu erforschen, wurde das grössere Präparat in der Mitte seiner Länge durchgeschnitten, und es wurden seine beiden Hälften dann in gleicher Lage nebeneinander gekittet. Das so erhaltene Präparat lag nunmehr mit seiner grössten Dimension *normal* zur krystallographischen Hauptaxe und liess sich benutzen, um das magnetische Moment in *dieser* Richtung zu untersuchen. Da aber die Anfertigung des Präparates infolge des mehrfachen

Zerbrechens nicht gut gelang, so konnte auf diese Weise nur constatirt werden, dass die Magnetisirung normal zur Hauptaxe, welche nach den Symmetrieverhältnissen ganz fehlen sollte, jedenfalls viel schwächer war, als parallel der Axe. —

Die Umrechnung des an dem grossen Präparate beobachteten longitudinalen magnetischen Momentes in absolutes Maass geschah so, wie oben bezüglich des Dolomits beschrieben ist. Die in der Form des Präparates hergestellte Rolle trug auf einer Länge von 5,5 cm 90 Windungen und erteilte bei einer Strosmtärke von 10^{-6}(g . cm . sec) der Magnetnadel einen Ausschlag von 183 mm der Scala.

Hieraus folgt unter Berücksichtigung des Umstandes, dass der Ausschlag von 13,4 mm die *doppelte* Wirkung des Krystallpräparates auf die Nadel darstellt, dass *das grössere Präparat aus dem untersuchten Apatit pro Volumeneinheit ein dauerndes magnetisches Moment von*

$$0{,}6 \,.\, 10^{-6} (\text{g} \,.\, \text{cm} \,.\, \text{sec})$$

besitzt, was dem 55 millionten Teil des (minimalen) permanenten elektrischen Momentes des brasilianischen Turmalins gleichkommt. Nach dem oben Gesagten liegt jedenfalls eine gewisse Möglichkeit dafür vor, dass die (geringe) Eisenbeimengung des Krystalles hierbei eine erhebliche Rolle spielt; die Entscheidung der Frage, welcher Anteil sicher dem Apatit beizulegen ist, verlangt weitere Beobachtungen mit günstigerem Material. —

Beiläufig möge erwähnt werden, dass der Apatit eine ganz bedeutende Verschiedenheit der Magnetisirbarkeit parallel und normal zur Hauptaxe aufweist. Eine der Hauptaxe parallele, um eine Normale auf ihrer Ebene durch das Centrum drehbare Kreisscheibe stellt sich im homogenen Felde mit der Axe mit einer Lebhaftigkeit transversal ein, die überraschend ist. Apatit dürfte sich daher zu Demonstrationen über Krystallmagnetismus hervorragend eignen.

6. *Formeln für die piezomagnetische Erregung.* Auch im Falle der piezomagnetischen Erregung geht man passend von einem Ansatz für die freie Energie der Volumeneinheit aus, die man in erster Annäherung bilineär in den Feldcomponenten A, B, C und den Deformationsgrössen x_x, $\ldots x_y$ macht. Wir schreiben demgemäss, indem wir unter n_{hk} Parameter (die piezomagnetischen Constanten) verstehen:

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} -\xi = {} & A(n_{11}x_x + n_{12}y_y + \ldots + n_{16}x_y) \\ & + B(n_{21}x_x + n_{22}y_y + \ldots + n_{26}x_y) \\ & + C(n_{31}x_x + n_{32}y_y + \ldots + n_{36}x_y), \end{aligned}\right.$$

woraus dann für die specifischen magnetischen Momente a, b, c und für die auf magnetischen Wirkungen beruhenden Druckcomponenten $A_x, \ldots A_y$ die Ausdrücke folgen:

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} a &= -\frac{\partial\xi}{\partial A} = n_{11}x_x + n_{12}y_y + \ldots + n_{16}x_y, \\ b &= -\frac{\partial\xi}{\partial B} = n_{21}x_x + n_{22}y_y + \ldots + n_{26}x_y, \\ c &= -\frac{\partial\xi}{\partial C} = n_{31}x_x + n_{32}y_y + \ldots + n_{36}x_y; \end{aligned}\right.$$

$$(6)\quad \left\{\begin{aligned} A_x &= -\frac{\partial\xi}{\partial x_x} = n_{11}A + n_{21}B + n_{31}C, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ A_y &= -\frac{\partial\xi}{\partial x_y} = n_{16}A + n_{26}B + n_{36}C. \end{aligned}\right.$$

Die Specialisirung des Constantensystemes der n_{hk} für die verschiedenen Obergruppen des Schemas auf p. 96 ergiebt nun folgende Resultate:

Triclines System

Sämtliche Constanten.

Monoclines System

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & n_{14} & n_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & n_{24} & n_{25} & 0 \\ n_{31} & n_{32} & n_{33} & 0 & 0 & n_{36}. \end{matrix}$$

Rhombisches System

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & n_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & n_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & n_{36}. \end{matrix}$$

Rhomboedrisches System

Abt. I.
$$\begin{matrix} n_{11}-n_{11} & 0 & n_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -n_{14} & -n_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$$

Abt. II.
$$\begin{matrix} n_{11}-n_{11} & 0 & n_{14} & n_{15}-n_{22} \\ -n_{22} & n_{22} & 0 & n_{15}-n_{14} & -n_{11} \\ n_{31} & n_{31} & n_{33} & 0 & 0 & 0. \end{matrix}$$

Tetragonales System

Abt. I.
$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & n_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -n_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0. \end{matrix}$$

Abt. II.
$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & n_{14} & n_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & n_{15} & -n_{14} & 0 \\ n_{31} & n_{31} & n_{33} & 0 & 0 & 0. \end{matrix}$$

Hexagonales System

Abt. I.
$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & n_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -n_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0. \end{matrix}$$

Abt. II.
$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & n_{14} & n_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & n_{15} & -n_{14} & 0 \\ n_{31} & n_{31} & n_{33} & 0 & 0 & 0. \end{matrix}$$

Reguläres System

Abt. I. alle $n_{hk} = 0$;

Abt. II.
$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & n_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & n_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & n_{14}. \end{matrix}$$

Hiernach ordnen sich die Krystalle hinsichtlich der Möglich-
t piezomagnetischer Erregungen in nur neun verschiedene
uppen, von denen die eine als vollständig inactiv ausser
tracht bleibt. Es ist vielleicht überraschend, dass die Mög-
ıkeit der piezomagnetischen Erregung erheblich häufiger ist,
die der piezoelektrischen; in Bezug auf erstere fallen nur
ei, in Bezug auf letztere aber zwölf Gruppen aus.

Im übrigen besteht eine nahe Beziehung zwischen den
rmeln für piezomagnetische und denen für piezoelektrische
regung. Da die magnetische wie die elektrische Feldstärke
ctoren sind, nur aber die erstere axialen, die letztere polaren
arakter besitzt, so müssen die Formelsysteme für alle die-
ıigen Krystallgruppen übereinstimmen, bei denen dieser Unter-
ıied nicht zur Geltung kommt, d. h. für alle, die nur durch
mmetrie*axen* charakterisirt sind, aber weder Symmetrie-
ıtrum, noch Symmetrieebenen, noch Spiegelaxen besitzen.
es sind die Gruppen 2 (ohne Symmetrieelemente), 5 (A_z^2),
(A_z^2, A_x^2), 10 (A_z^3, A_x^2), 13 (A_z^3), 15 (A_z^4, A_x^2), 18 (A_z^4), 22 (A_z^6,
), 25 (A_z^6), 29 (A_x^4, A_y^4), 32 ($A_x^2 \sim A_y^2 \sim A_z^2$).

Zur Beurteilung der Wirkung specieller Drucksysteme
i ungeänderter Temperatur ist es am bequemsten, in den
undformeln die Deformationsgrössen durch die elastischen
uckcomponenten zu ersetzen, also zu schreiben

$$+\xi = A(p_{11}X_x + p_{12}Y_y + \cdots + p_{16}X_y) + \cdots,$$

rin die Parameter p_{hk} als piezomagnetische Moduln bezeichnet
rden können; daraus folgt dann auch

$$-\alpha = p_{11}X_x + p_{12}Y_y + \cdots + p_{16}X_y \text{ etc.}$$

Die Specialisirung dieser Ausdrücke für die verschiedenen
ystallgruppen liefert dieselben Resultate, die oben für die n_{hk}
fgestellt sind; nur in den Schemata für die beiden Ab-
lungen des rhomboedrischen Systems ist in der letzten
lonne $-n_{11}$ und $-n_{22}$ durch $-2p_{11}$ und $-2p_{22}$ zu er-
zen. —

Von speciellen auszuübenden Drucksystemen kommt in
ter Linie der Fall eines allseitig gleichen Druckes in Be-
cht, gegeben durch $X_x = Y_y = Z_z = D$, $Y_z = Z_x = X_y = 0$.

Diese Werte der Druckcomponenten machen für die
ystalle des 3. und des 7., sowie der ersten Abteilungen des

4. bis 6. Systems, a, b, c zu Null; die betreffenden Krystalle können also auch unter gewöhnlichen Umständen, d. h. unter Atmosphärendruck, ein magnetisches Moment nicht zeigen. Für die übrigen Krystalle findet das nicht statt, sie müssten im allgemeinen unter diesen Umständen ein Moment besitzen; es sind das natürlich dieselben Krystalle, die (wahren) Pyromagnetismus zeigen können.

Der Beobachtung in erster Linie zugänglich ist das longitudinale Moment, das ein Krystallcylinder durch einen longitudinalen Druck P erhält. Bezeichen α, β, γ die Richtungscosinus der Cylinderaxe gegen die Krystallaxen, so ist hier zu setzen

$$X_x = P\alpha^2, \quad Y_y = P\beta^2, \quad \cdots \quad X_y = P\alpha\beta; \tag{9}$$

es bestimmt sich dann das longitudinale Moment nach der Formel

$$l = a\alpha + b\beta + c\gamma. \tag{10}$$

Auf eine solche Einwirkung reagiren bei *keiner* Orientirung der Cylinderaxe nur die Krystalle der ersten Abteilungen des 5. und 6. Systems; alle übrigen dagegen wenigstens für gewisse Orientirungen. Demgemäss beziehen sich die von mir angestellten Beobachtungen auch auf eine Erregung dieser Art.

7. *Beobachtungen über Piezomagnetismus.* Die Krystallcylinder hatten als Querschnitt ein reguläres Achteck von etwa 6 mm Seitenlänge und somit etwa 1,7 qcm Querschnitt; ihre Länge betrug etwa 4,5 cm. Sie wurden mittels einer Hebelvorrichtung, bei der zur Verminderung störender magnetischer Einflüsse die beweglichen Teile aus elektrolytischem Kupfer hergestellt waren, longitudinal mit etwa 170 kg comprimirt. Ihr magnetisches Moment wurde dabei aus der Einwirkung erschlossen, die sie auf das oben beschriebene, nahe dem comprimirten Cylinder und zwar mit seinen Nadeln in der Höhe der Endquerschnitte des Cylinders aufgehängte astatische System ausübten.

Eine einfache Einrichtung gestattete, die Belastung und Entlastung von dem Beobachtungsplatz aus vorzunehmen.

Die Beobachtungen geschahen in der Weise, dass je nach Belastung und nach Entlastung drei Umkehrpunkte der

nur etwa 1—2 cm der Scala überstreichenden Schwingungen notirt wurden; die Belastungen und Entlastungen wurden etwa 10—12 mal wiederholt. Hierauf wurde der Krystallcylinder umgekehrt und wie zuvor verfahren, der Wechsel von oben und unten auch 3—4 mal wiederholt. Die Combination der Beobachtungen in den beiden Stellungen des Cylinders befreit von allen constanten Fehlerquellen, insbesondere von der Einwirkung spurenweiser Magnetismen in den bei Belastung und Entlastung bewegten Teilen. Auch diese Messungen erlitten grosse Störungen durch fast nie fehlende Aenderungen des das astatische System richtenden äusseren Feldes, und dies um so mehr, als bei ihnen, die den oben beschriebenen vorausgingen, die p. 97 erwähnte Compensation noch nicht angewendet wurde; immerhin sind einige Beobachtungsreihen so weit geglückt, dass sich sichere Schlüsse daraus gewinnen lassen.

Bei den ersten zufriedenstellenden Versuchen war die Astasirung des Nadelsystems weniger vollkommen, als bei den letzten, die Genauigkeit der Beobachtungen also geringer. Um die Messungen auf absolutes Maass zu reduciren, wurde auch hier an die Stelle des gepressten Krystallcylinders ein Solenoid von ungefähr den gleichen Dimensionen aufgestellt und durch dasselbe ein Strom von bekannter Stärke geschickt.

Das Solenoid hatte kreisförmigen Querschnitt von 0,8 cm Radius und trug 72 Windungen auf 4,0 cm Länge. Ein Strom von 10^{-6} gab bei der ersten Anordnung 21,5 mm Ausschlag; ein Ausschlag von 1 mm entsprach sonach einer Polstärke von $1{,}7 \cdot 10^{-6}$ (cm g sec). Bei der zweiten Anordnung war die Empfindlichkeit des Apparates ziemlich genau die Dreifache; ein Millimeter Ausschlag entsprach somit einer Polstärke $0{,}5 \cdot 10^{-6}$. Die Präparate hatten Querschnitte, die etwas von dem des Solenoides abwichen, was bei der Berechnung der in ihnen erregten Momente zu berücksichtigen ist.

a) *Bergkrystall aus brasilianischem Geschiebe* (I. Abt. des rhomboedrischen Systems).

Der beobachtete Cylinder von 4,4 cm Länge und 1,6 cm Querschnitt war parallel einer zweizähligen Nebenaxe ausgeschnitten. Nach dem für die erste Abteilung des rhomboëdrischen Systems aufgestellten Constantenschema und den Resul-

taten von p. 110 ist in diesem Falle das piezomagnetische Moment direct gleich $p_{11} P$, unter P den auf die Flächeneinheit bezogenen Druck verstanden. Hieraus ergiebt sich für die Polstärke der Wert $p_{11} q P = p_{11} \Pi$, wobei q den Querschnitt des Cylinders, Π das ganze drückende Gewicht bezeichnet.

Die beste der bei der geringeren Empfindlichkeit angestellten Beobachtungsreihen lieferte folgende mittlere Ausschläge für die abwechselnd aufeinander folgenden Stellungen $\mp$ und $\pm$

$$\mp 3{,}0, \quad \pm 3{,}2, \quad \mp 3{,}3, \quad \pm 3{,}6, \quad \mp 3{,}9, \quad \pm 4{,}0.$$

Die Zahlen zeigen ein stetiges Wachstum, das mit der bei dieser Reihe stetig ansteigenden Temperatur des Beobachtungsraumes zusammenhängen dürfte, welche die Stärke der beweglichen, wie der Astasirungsmagneten beeinflusste. Aber es ist keine Spur davon zu erkennen, dass die *eine* Stellung ($\pm$) einen anderen Ausschlag geliefert hätte, als die *andere* ($\mp$). Man darf behaupten, dass ein etwaiger Ausschlag der Nadel unterhalb der kleinsten wahrnehmbaren Grösse von 0,1 mm liegt, woraus dann folgt, dass die Polstärke des gepressten Bergkrystallpräparates unterhalb $17 . 10^{-8}$ (cm g sec) geblieben ist.

Da nun die ganze wirksame Belastung 170 kg betrug, so findet sich der piezomagnetische Parameter p_{11} bei Voraussetzung von Kilogramm als Krafteinheit für Quarz kleiner als $17 . 10^{-8}/170$, d. h.

$$p_{11} < 10^{-9}.$$

Riecke und ich haben für Bergkrystall den analogen Parameter der *piezoelektrischen* Erregung bei Voraussetzung absoluter elektrostatischer Einheiten, die den hier verwandten magnetischen parallel gehen, bestimmt zu rund

$$d_{11} = 6 . 10^{-2}.$$

Die Vergleichung dieser Zahlen ergiebt, dass

$$p_{11} < 0{,}17 . 10^{-7} . d_{11},$$

oder dass die durch den Parameter p_{11} gemessene piezomagnetische Erregung jedenfalls mindestens 60 Millionen mal schwächer ist, als die correspondirende piezoelektrische.

b) *Pyrit von Elba* (II. Abt. des regulären Systems).

Dieses Material war ausgewählt, um eine *Eisen*verbindung der Beobachtung zu unterwerfen. Zwar gehört Pyrit zu den schwächer magnetisirbaren Körpern dieser Gattung, indessen erschien er allein brauchbar, weil andere in Betracht kommende entweder nicht die nötigen Symmetrieeigenschaften besitzen, um die piezomagnetische Erregung überhaupt zuzulassen, oder zu wenig fest sind, um starke Drucke auszuhalten.

Der Cylinder war parallel zu einer Octaedernormalen ausgeschnitten und besass einen Querschnitt von 1,8 qcm. Nach dem oben für die zweite Abteilung des regulären Systems aufgestellten Constantenschema und den Resultaten von p. 110 ist das durch longitudinale Compression erzeugte specifische Moment in diesem Falle gegeben durch $p_{14} P \sqrt{3}$.

Ich gebe zunächst eine ziemlich gute Beobachtungsreihe an, die bei der kleinen Empfindlichkeit des Nadelsystems erhalten wurde und lautet

$$\mp 3{,}3, \quad \pm 3{,}4, \quad \mp 3{,}6, \quad \pm 3{,}7, \quad \mp 3{,}2;$$

sodann eine bessere, bei der grossen Empfindlichkeit gewonnene

$$\mp 10{,}4, \quad \pm 10{,}8, \quad \mp 10{,}7, \quad \pm 10{,}7, \quad \mp 10{,}6, \quad \pm 10{,}0(?), \quad \mp 10{,}3;$$

die vorletzte Zahl ist etwas unsicherer als die übrigen, da während der betreffenden Ablesungsreihe die Ruhelage des Nadelsystems unregelmässig schwankte, während sie bei den übrigen ziemlich regelmässig und langsam in einer constanten Richtung wanderte.

Auch hier ist irgend ein consequenter Unterschied zwischen den auf die Stellung $(\pm)$ und den auf die Stellung $(\mp)$ bezüglichen Zahlen nicht wahrnehmbar, die piezomagnetische Polstärke des Pyritcylinders bleibt sonach offenbar unterhalb 6.10^{-8}. Hieraus folgt dann wie oben, dass für Pyrit

$$p_{11} < 6 . 10^{-10}$$

sein muss.

Schluss.

Die mitgeteilten Beobachtungen bestimmen für die pyro- und piezomagnetische Erregung im wesentlichen nur obere Grenzwerthe. Die ausserordentliche Kleinheit der betreffenden

Effecte lässt sich von der Ionentheorie aus verstehen, wenn man berücksichtigt, dass in dem Ausdruck für die magnetische Wirkung eines bewegten Elektron die Lichtgeschwindigkeit als Nenner auftritt; immerhin wirken bei dem Zustandekommen der pyro- und piezomagnetischen Effecte noch unbekannte Umstände mit, sodass sich deren Grössenordnung nicht mit Sicherheit im voraus angeben lässt. Deshalb dürften die vorstehenden Beobachtungen über diese Grössenordnung immerhin einiges Interesse verdienen.

(Eingegangen 18. Mai 1902.)

5. *Elektronenhypothese und Theorie des Magnetismus;* *von W. Voigt.*

(In geänderter Form mitgeteilt aus den Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. in Göttingen, Heft 3, 1901.)

Zweck der nachstehenden Untersuchungen ist die Entscheidung der Frage, ob auf Grund der in der Optik bewährten Vorstellungen über Elektronen eine Erklärung der Erscheinungen der Magnetisirung und Diamagnetisirung zu gewinnen ist. Es scheint im allgemeinen die Ansicht gehegt zu werden, dass die Hypothesen der Orientirung von vorhandenen Molecularströmen und der Induction von neuen Strömen in einem magnetischen Felde, welche bislang zur Ableitung der Thatsachen benutzt worden sind, mit der Elektronentheorie nicht allein *vereinbar*, sondern sogar durch dieselbe in einfacher Weise *begründbar* wären. Indessen liegen die Verhältnisse doch etwas anders, und es dürfte sich aus den folgenden Ueberlegungen ergeben, dass von der Elektronenhypothese aus zwar eine Erklärung der para- und der diamagnetischen Influenz möglich scheint, dass aber der durch diese Hypothese geforderte Mechanismus des Vorganges von der älteren Vorstellung in wesentlichen Punkten abweicht.

Hrn. E. Wiechert, mit dem ich die Resultate der von mir angestellten Rechnungen mehrfach zu besprechen Gelegenheit hatte, bin ich für wertvolle Anregungen zu Dank verpflichtet.

1. Solange die Geschwindigkeit G bewegter elektrischer Ladungen so, wie wir in unserem Falle annehmen dürfen, klein ist gegen die Lichtgeschwindigkeit ω, kann man das Elementargesetz ihrer magnetischen Wirkung leicht aus der sogenannten Biot-Savart'schen Formel ableiten, nach der für die Componenten δX_1, δY_1, δZ_1 der Feldwirkung eines lineären Stromelementes $J\delta s$ an der Stelle x, y, z auf einen

Einheitspol x_1, y_1, z_1 bei Voraussetzung des elektrostatisch-magnetischen Maasssystems die Gleichungen gelten:

$$\delta X_1 = \frac{\delta s}{\omega E_1^3}\left(V(z_1 - z) - W(y_1 - y)\right) \text{ etc.},$$

unter E_1 die Entfernung des Elementes vom „Aufpunkte" x_1, y_1, z_1, unter U, V, W die Componenten von J verstanden.

Gehen nun in der Zeiteinheit α Ladungselemente e durch den Querschnitt des linearen Leiters, so ist $J = \alpha e$, und wenn man für δs den in dem Zeitelement $\delta t = 1/\alpha$ Secunde zurückgelegten Weg wählt, so wird $\alpha \delta s$ gleich der Bewegungsgeschwindigkeit G der Ladungen, somit auch $J \delta s = G e$. Da überdies unter der gemachten Annahme auf dem Element δs jederzeit nur *ein* Elektron vorhanden ist, so stellen

$$(1) \qquad X_1 = \frac{e}{\omega E_1^3}\left(v(z_1 - z) - w(y_1 - y)\right) \text{ etc.},$$

unter u, v, w die Componenten von G verstanden, die Feldcomponenten des bewegten Ladungselementes e dar.

Ist das Ladungselement ein mit der elektrischen Dichte ε versehenes Volumenelement $d\varkappa$ eines um seinen (im Coordinatenanfang liegenden) Schwerpunkt rotirenden, homogen geladenen Körpers, so finden sich für die von ihm ausgehenden magnetischen Gesamtcomponenten nach den *absolut festen* Coordinatenaxen X, Y, Z die Ausdrücke

$$(X_1) = \frac{\varepsilon}{\omega}\int \left(v(z_1 - z) - w(y_1 - y)\right)\frac{d\varkappa}{E_1^3}$$

$$= \frac{\varepsilon}{\omega}\int \left[(x r - z p)(z_1 - z) - (y p - x q)(y_1 - y)\right]\frac{d\varkappa}{E_1^3},$$

wobei p, q, r die Componenten der Rotationsgeschwindigkeit nach den Coordinatenaxen darstellen.

Hier mögen x, y, z klein sein gegen E_1; es möge also die Wirkung des rotirenden Körpers auf einen *fernen* Punkt betrachtet werden. Dann ist $1/E_1^3$ nach Potenzen von x, y, z zu entwickeln und jedenfalls das Glied erster Ordnung beizubehalten. Man erhält so nach einfacher Rechnung für das absolut feste Coordinatensystem, falls $E_0^2 = x_1^2 + y_1^2 + z_1^2$ ist,

$$(2)\quad \left|\begin{aligned}(X_1) = \frac{\varepsilon}{\omega}\Big\{ &\frac{1}{E_0^3}[p\,\Xi + q\,Z' + r\,H'] \\ &+ \frac{3}{E_0^5}[p(2\,y_1 z_1\,\Xi' + z_1 x_1\,H' + x_1 y_1\,Z' - y_1^2\,\mathfrak{Y} - z_1^2\,\mathfrak{Z}) \\ &- q(y_1 z_1\,H' + y_1^2\,Z' - x_1 y_1\,\mathfrak{X}) \\ &- r(y_1 z_1\,Z' + z_1^2\,H' - x_1 z_1\,\mathfrak{X})]\Big\}\ \text{etc.}\end{aligned}\right.$$

Dabei stellen Ξ, H, Z die Trägheits-, Ξ', H', Z' die Deviationsmomente des Körper*volumens* um die absolut festen Axen X, Y, Z dar; es ist also

$$(3)\qquad \Xi = \int (y^2 + z^2)\,dx,\ \ldots,\ \Xi' = -\int y\,z\,dx,\ \ldots;$$

ausserdem ist abkürzend gesetzt:

$$(4)\qquad \int x^2\,dx = \tfrac{1}{2}(H + Z - \Xi) = \mathfrak{X},\ \ldots$$

Für ein *im Körper festes* Coordinatensystem A, B, C, dessen Anfang in dem (mit dem Schwerpunkt identischen) Drehpunkt liegt, und dessen Axen in die Hauptträgheitsaxen des Körpers fallen, hat man bei Einführung der Drehungsgeschwindigkeiten f, g, h und der den Ξ, H, Z, $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ entsprechenden Grössen A, B, Γ, $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$ einfacher

$$(5)\quad \left|\begin{aligned}(A_1) = \frac{\varepsilon}{\omega}\Big\{ &\frac{1}{E_0^3} f\,A - \frac{3}{E_0^5}[f(a_1^2\,\mathfrak{A} + b_1^2\,\mathfrak{B} + c_1^2\,\mathfrak{C}) \\ &- (f a_1 + g b_1 + h c_1)\,a_1\,\mathfrak{A}]\Big\}\ \text{etc.}\end{aligned}\right.$$

Hierin bezeichnen a_1, b_1, c_1 die Coordinaten des Aufpunktes x_1, y_1, z_1 in Bezug auf das System $A\,B\,C$. Die relative Lage der beiden Axenkreuze sei dabei durch das Schema dargestellt:

$$(6)\quad \begin{array}{c|ccc} & a & b & c \\ \hline x & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ y & \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \\ z & \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \end{array}$$

wobei $\alpha_1 = \beta_2\gamma_3 - \beta_3\gamma_2$, $\beta_1 = \gamma_2\alpha_3 - \gamma_3\alpha_2$, $\gamma_1 = \alpha_2\beta_3 - \alpha_3\beta_2$ etc.

Aus den in (5) angegebenen Kraftcomponenten wollen wir nun die Componente (Z_1) nach der Z-Axe bilden, unter der Annahme, dass der Aufpunkt x_1, y_1, z_1 gleichfalls der Z-Axe

angehört, dass also $a_1 = E_0 \gamma_1$, $b_1 = E_0 \gamma_2$, $c_1 = E_0 \gamma_3$ und $E_0 = z_1$ ist. Es findet sich dann sehr einfach

$$(7) \qquad (Z_1) = -\frac{\varepsilon}{\omega E_0^2}(\mathsf{A} f \gamma_1 + \mathsf{B} g \gamma_2 + \Gamma h \gamma_3),$$

eine Formel, die für $\mathsf{A} = \mathsf{B}$ das Resultat

$$(8) \qquad (Z_1) = \frac{\varepsilon}{\omega E_0^2}(\mathsf{A}(f\gamma_1 + g\gamma_2) + \Gamma h \gamma_3),$$

und für drei gleiche Hauptträgheitsmomente $\mathsf{A} = \mathsf{B} = \Gamma = \mathsf{M}$

$$(9) \qquad (Z_1) = \frac{\varepsilon \mathsf{M} r}{\omega E_0^2}$$

liefert. Wäre im Coordinatenanfang ein magnetisches Molecül von dem Moment μ nach der Z-Axe vorhanden, so würde unter den gleichen Umständen gelten

$$(10) \qquad (Z_1) = \frac{2\mu}{E_0^3};$$

die Vergleichung der obigen Formeln mit diesem Ausdruck ergiebt unmittelbar, wie gross das magnetische Moment des rotirenden Körpers in Rechnung zu setzen ist.

2. Die Kräfte, die ein Elektron in einem Magnetfeld erfährt, zerfallen in zwei Teile; der erste bestimmt sich durch den *Momentanwert* der magnetischen Feldstärke R, der zweite durch *ihre zeitliche Aenderung*. Wir betrachten beide Teile nur in dem Falle, dass die Kraftlinien des Feldes der Z-Axe des festen Coordinatensystems parallel verlaufen.

Hier ist für ein Ladungselement e der *erste* Teil gegeben durch die Componentenwerte

$$(11) \qquad X = e R v/\omega, \quad Y = -e R u/\omega, \quad Z = 0.$$

Daraus folgen für einen um den Coordinatenanfangspunkt drehbaren Körper von der constanten Ladungsdichte ε die Drehungsmomente um die *festen Axen* X, Y, Z

$$(12) \qquad \begin{cases} L = \varepsilon R(q\mathfrak{Z} + r\Xi')/\omega, \quad M = -\varepsilon R(p\mathfrak{Z} + r\mathsf{H}')/\omega, \\ N = \varepsilon R(p\Xi' + q\mathsf{H}')/\omega; \end{cases}$$

dagegen lauten die Drehungsmomente um die *Hauptträgheitsaxen* des Körpers durch seinen Schwerpunkt

$$(13) \qquad \begin{cases} F = \varepsilon(g C\mathfrak{C} - h B\mathfrak{B})/\omega, \quad G = \varepsilon(h A\mathfrak{A} - f C\mathfrak{C})/\omega, \\ H = \varepsilon(f B\mathfrak{B} - g A\mathfrak{A})/\omega, \end{cases}$$

wobei $A = R\gamma_1$, $B = R\gamma_2$, $C = R\gamma_3$ die Componenten von R nach den Hauptträgheitsaxen darstellen.

Der *zweite* Teil folgt aus den allgemeinen Maxwell-Hertz'schen Formeln je nach dem Gesetz der zeitlichen Veränderung von R verschieden. Da es sich in unserem Falle nur um das *Zeitintegral* der Kraft über ein sehr kurzes Zeitelement handelt (nämlich über die Dauer der Entstehung des Magnetfeldes, die wir, wie es scheint, gegenüber der Umlaufszeit eines Elektron beliebig klein annehmen dürfen, ohne zu physikalischen Unmöglichkeiten zu kommen), so können wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit über dieses Gesetz so verfügen, dass die Rechnung möglichst einfach wird.

Wir wollen uns demgemäss vorstellen, dass eine zur YZ-Ebene parallele magnetische Welle durch den Raum hin fortschreitet, derart, dass für $t - x/\omega < 0$ die Feldstärke gleich Null ist, für $0 < t - x/\omega < \tau$ von 0 bis R wächst und für $t - x/\omega > \tau$ den Wert R constant beibehält. In diesem Falle reduciren sich die elektrodynamischen Grundformeln, falls R' die variable magnetische Feldstärke und X', Y', Z' die Componenten der variabeln elektrischen Feldstärke bezeichnen, auf

14) $$\partial X'/\partial x = 0, \quad \partial Z'/\partial x = 0,$$

15) $$-\omega \frac{\partial Y'}{\partial x} = \frac{\partial R'}{\partial t}, \quad -\omega \frac{\partial R'}{\partial x} = \frac{\partial Y'}{\partial t},$$

denen durch

16) $$X' = 0, \quad Z' = 0, \quad Y' = R' = \varphi(t - x/\omega)$$

genügt wird, falls φ eine beliebige Function des Argumentes $t - x/\omega$ bezeichnet.

Nehmen wir der Einfachheit halber das Wachstum vom R' mit der Zeit als lineär an, so gilt

17) $$\begin{cases} Y' = 0 & \text{für} \quad t - x/\omega < 0, \\ Y' = R(t - x/\omega)/\tau & \text{für} \quad 0 < t - x/\omega < \tau, \\ Y' = R & \text{für} \quad t - x/\omega > \tau, \end{cases}$$

während X' und Z' dauernd verschwinden.

Dieser Ansatz scheint insofern bedenklich, als er für $-x/\omega > \tau$ neben einer constanten *magnetischen* auch eine constante *elektrische* Feldstärke ergiebt. Indessen ist die letztere einerseits ohne Einfluss auf die magnetischen Vor-

gänge, andererseits kann man sie zum Verschwinden bringen, indem man die Entstehung des Feldes R, statt durch *eine* parallel $+X$ fortschreitende Welle durch *zwei* einander folgende von der halben Intensität erregt denkt, deren eine parallel $+X$, deren andere parallel $-X$ fortläuft.

Aus (17) folgen für die über τ genommenen Zeitintegrale der auf die Ladung e wirkenden Kräfte $X = eX'$ etc. während der zweiten Periode, innerhalb deren wir die Ortsveränderung des Elektron als unmerklich betrachten, die Werte

$$(18) \qquad \int X dt = 0, \quad \int Y dt = \tfrac{1}{2} e R \tau, \quad \int Z dt = 0,$$

das Zeitintegral der Y-Componente hängt also von der Entstehungsdauer τ des Magnetfeldes ab und verschwindet mit derselben.

Für die Drehungsmomente um die Coordinatenaxen X, Y, Z, die ein (wie früher) um den Coordinatenanfang drehbarer Körper (von Dimensionen, die klein sein mögen gegen $\tau\omega$) infolge der oben eingeführten Kraft erleidet, erhält man während der ersten und dritten Periode den Wert Null. Während der zweiten gelten (mit Ausnahme der verschwindend kurzen Zeitabschnitte des Eintrittes und des Austrittes der Welle in den Körper) die Werte

$$(19) \qquad L = -\frac{\varepsilon R}{\tau\omega} \mathsf{H}', \quad M = 0, \quad N = -\frac{\varepsilon R}{\tau\omega} \mathfrak{X}.$$

Die Zeitintegrale dieser Ausdrücke, d. h. die *Impulsmomente* sind, wenn man die Lagenänderung des Körpers während τ ignorirt,

$$(20) \int L dt = -\frac{\varepsilon R}{\omega} \mathsf{H}', \quad \int M dt = 0, \quad \int N dt = -\frac{\varepsilon R}{\omega} \mathfrak{X},$$

sie sind somit von der Dauer τ unabhängig.

Für die Drehungsmomente F, G, H um die Hauptträgheitsaxen A, B, C des Körpers durch seinen Schwerpunkt ergiebt eine einfache Rechnung die Ausdrücke

$$(21) \begin{cases} F = \dfrac{\varepsilon R}{\tau\omega} (\beta_2 \alpha_3 \mathfrak{C} - \beta_3 \alpha_2 \mathfrak{B}), \quad G = \dfrac{\varepsilon R}{\tau\omega} (\beta_3 \alpha_1 \mathfrak{A} - \beta_1 \alpha_3 \mathfrak{C}), \\ H = \dfrac{\varepsilon R}{\tau\omega} (\beta_1 \alpha_2 \mathfrak{B} - \beta_2 \alpha_1 \mathfrak{A}). \end{cases}$$

Hat der Körper drei gleiche Hauptträgheitsmomente M um den Schwerpunkt, ist er z. B. eine Kugel, so folgt aus (21) unter Rücksicht auf (6) und auf die Beziehung $\mathfrak{A} = \mathfrak{B} = \mathfrak{C} = \frac{1}{2} M$

$$(22)\quad F = -\frac{\varepsilon R M}{2\tau\omega}\gamma_1, \quad G = -\frac{\varepsilon R M}{2\tau\omega}\gamma_2, \quad H = -\frac{\varepsilon R M}{2\tau\omega}\gamma_3.$$

Die Zeitintegrale dieser Drehungsmomente, d. h. die Impulsmomente, ergeben sich, wenn man die Lagenänderung des Körpers während des Entstehens der Feldstärke wiederum ignorirt, aus den Formeln (21) und (22) einfach durch Beseitigen des Nenners τ.

Handelt es sich, statt um ein Entstehen, um ein *Vergehen* der Feldstärke R, so erhalten die Momente das entgegengesetzte Zeichen von dem der obigen Ausdrücke.

3. Die allgemeinen Bewegungsgleichungen für ein punktförmiges Elektron von der elektrostatisch gemessenen Ladung e, die der Theorie der Dispersion zu Grunde liegen, lauten, wenn die Kraftlinien des Magnetfeldes von der Stärke R der Z-Axe parallel sind,

$$(23)\quad \begin{cases} m\frac{d^2x}{dt^2} + kx + h\frac{dx}{dt} = +\frac{eR}{\omega}\frac{dy}{dt} + X, \\ m\frac{d^2y}{dt^2} + ky + h\frac{dy}{dt} = -\frac{eR}{\omega}\frac{dx}{dt} + Y, \\ m\frac{d^2z}{dt^2} + kz + h\frac{dz}{dt} = Z. \end{cases}$$

Dabei ist m die Masse des Elektron, k und h sind Constanten, $X = eX', \ldots$ die Componenten der auf das Elektron wirkenden elektrischen Kraft, die in unserem Falle nach (17) nur während des Entstehens (oder Vergehens) des Feldes R teilweise von Null verschieden sind.

Wir wollen jetzt ein Elektron in Betracht ziehen, das anfangs ohne Feldwirkung eine beliebige (elliptische) Bahn durchlaufen und zur Zeit $t = 0$ an einer Stelle x_0, y_0, z_0 infolge des nahezu momentanen Entstehens des Feldes seine Bewegung ändern mag. Dadurch erhalten wir dann das, was die Elektronentheorie bei alleiniger Berücksichtigung der *fortschreitenden* Bewegung an die Stelle der alten Annahmen einer Induction und einer Ausrichtung von Molecularströmen setzt.

Für die sehr kurze Zeit der Entstehung des Feldes nehmen wir, wie oben, der Einfachheit halber R als lineäre Function

der Zeit, also $\int R\,dt = \frac{1}{2} R\tau$ an, und erhalten, indem wir die Anfangs- bez. die Endwerte der Geschwindigkeitscomponenten mit u_0, v_0, w_0 bez. u_1, v_1, w_1 bezeichnen, und uns in Bezug auf die Wirkung des Feldes R auf die Glieder erster Ordnung beschränken, aus (20) und (15) die Beziehungen

$$(24)\qquad \begin{cases} m(u_1 - u_0) = + \dfrac{e R \tau v_0}{2\omega}, \\ m(v_1 - v_0) = \dfrac{e R \tau}{2\omega}(\omega - u_0), \\ m(w_1 - w_0) = 0. \end{cases}$$

Mit den Geschwindigkeiten u_1, v_1, w_1 beginnt das Elektron diejenige (geänderte) Bewegung, deren magnetische Wirkung wir mit derjenigen der ursprünglichen vergleichen wollen. Wenn wir dabei weiterhin die Widerstandskräfte vernachlässigen, also $h=0$ setzen, so befinden wir uns mit der älteren Annahme *widerstandsloser* Molecularströme im Einklang.

Von der magnetischen Wirkung des Elektron betrachten wir, als für unsere Fragestellung ausreichend, nur die Z-Componente, und zwar diese nur für einen fernen Punkt der Z-Axe. Ihr Wert ist nach (1)

$$(25)\qquad Z_1 = + \frac{e}{\omega E_1^3}(v x - u y),$$

und wenn wir $1/E_1^3$ bis auf Glieder zweiter Ordnung entwickeln,

$$(26)\qquad Z_1 = \frac{e}{\omega E_0^3}(v x - u y)\left(1 + \frac{3 x}{E_0}\right), \quad E_0 = z_1.$$

Für x, y, z folgen aus (23) bei jetzt verschwindendem X, Y, Z die Werte

$$(27)\qquad \begin{cases} x = a_1 \cos(p_1 t + \alpha_1) + a_2 \cos(p_2 t + \alpha_2), \\ y = a_1 \sin(p_1 t + \alpha_1) - a_2 \sin(p_2 t + \alpha_2), \\ z = b \sin(p t + \beta), \end{cases}$$

wobei a_1, a_2, b, α_1, α_2, β, p_1, p_2, p Constanten sind, und zwar gilt:

$$(28)\qquad p_1 = \sqrt{p^2 + \Pi^2} - \Pi, \quad p_2 = \sqrt{p^2 + \Pi^2} + \Pi,$$

$$(29)\qquad p = \sqrt{k/m}, \quad \Pi = e R / 2 m \omega.$$

Die aus (27) folgenden Ausdrücke für x, y, u, v, z sind nun in (26) einzusetzen.

Nach denselben variirt Z_1 periodisch mit der Zeit; der für die magnetische Wirkung charakteristische zeitliche Mittelwert $\bar{Z}_1$ berechnet sich sehr einfach zu

$$\bar{Z}_1 = \frac{e}{\omega E_1^2}(p_1 a_1^2 - p_2 a_2^2). \tag{30}$$

Dieser Ausdruck lässt sich leicht in den Werten der Coordinaten x_1, y_1 und der Geschwindigkeiten u_1, v_1 geben, mit denen das Elektron die in Betracht kommende Bewegung beginnt. Setzt man

$$x^2 + y^2 = c^2, \quad u^2 + v^2 = W^2, \tag{31}$$

so erhält man

$$\bar{Z}_1 = \frac{e}{\omega E_0^2} \cdot \frac{(p_1 - p_2)(W_1^2 - p_1 p_2 c_1^2) + 4 p_1 p_2 (v_1 x_1 - u_1 y_1)}{(p_1 + p_2)^2}. \tag{32}$$

Die Coordinaten x_1, y_1 und die Geschwindigkeiten u_1, v_1 stehen nun mit denjenigen x_0, y_0 und u_0, v_0 *vor* Entstehung des Magnetfeldes in einfachen Beziehungen. Es ist nämlich bei der oben eingeführten Beschränkung auf Glieder erster Ordnung in Bezug auf Π

$$x_1 = x_0, \quad y_1 = y_0, \quad u_1 = u_0 + \Pi \tau v_0, \quad v_1 = v_0 + \Pi \tau (\omega - u_0), \tag{33}$$

und hiernach auch

$$c_1 = c_0, \quad W_1^2 = W_0^2 + 2 \Pi \omega \tau v_0; \tag{34}$$

in gleicher Annäherung gilt

$$p_1 = p - \Pi, \quad p_2 = p + \Pi. \tag{35}$$

Bei der von uns eingeführten Beschränkung auf Glieder erster Ordnung in Bezug auf Π summiren sich deren Wirkungen auf $\bar{Z}_1$ einfach. Wir können also die Betrachtung vereinfachen, indem wir *die in die Entstehungsdauer des Feldes multiplicirten Glieder vorläufig beiseite lassen*, also gewissermaassen den Fall einer *momentanen* Entstehung des Feldes betrachten.

Die Einführung obiger Werte in (32) liefert dann sogleich

$$\bar{Z}_1 = \frac{e}{\omega E_0^2}\left[(v_0 x_0 - u_0 y_0) - \frac{\Pi}{2 p^2}(W_0^2 - p^2 c_0^2)\right]. \tag{36}$$

Hierin stellt das erste Glied den (beiläufig zeitlich constanten) Wert $\bar{Z}_0$ von $\bar{Z}_1$ *vor* Erregung des Feldes dar; wir können

somit für die durch das Feld bewirkte Veränderung der von dem Elektron ausgehenden magnetischen Z-Componente schreiben

$$\bar{Z}_1 - \bar{Z}_0 = -\frac{e\Pi}{2\omega E_0^3 p^2}(W_0^2 - p^2 c_0^2), \tag{37}$$

oder bei Rücksicht auf die Beziehungen $\Pi = eR/2m\omega$ und $p^2 = k/m$ auch

$$\bar{Z}_1 - \bar{Z}_0 = -\frac{e^2 R}{4m^2\omega^2 E_0^3 p^2}(m W_0^2 - k c_0^2). \tag{38}$$

Um den Mittelwert des Klammerausdruckes für ein System von anfangs in ungeordneter Bewegung befindlichen Elektronen zu berechnen, gehen wir aus von der ursprünglichen elliptischen Bewegung eines Elektron, deren Projection auf die XY-Ebene gegeben sein mag durch

$$x = \alpha \cos p t, \quad y = \beta \sin p t, \tag{39}$$

also

$$u = -\alpha p \sin p t, \quad v = +\beta p \cos p t. \tag{40}$$

Hieraus folgt zunächst bei Rücksicht auf (31)

$$W^2 - p^2 c^2 = p^2(\beta^2 - \alpha^2)\cos 2 p t. \tag{41}$$

Der linksstehende (auch in (38) auftretende) Ausdruck wechselt hiernach dauernd seine Grösse und wird speciell während jedes Umlaufes in gleichen Zeitintervallen zweimal positiv und zweimal negativ. Je nach dem Augenblick, in dem die Erregung des äusseren Feldes stattfindet, besitzt also $W_0^2 - p^2 c_0^2$ in (38) verschiedene Grösse und verschiedenes Vorzeichen. Um seinen Mittelwert für eine sehr grosse Zahl von Elektronen zu berechnen, deren Bahnen sämtlich die gleichgestalteten Projectionsellipsen auf die XY-Ebene liefern, muss man beachten, wie sich die Wahrscheinlichkeit der Erregung des Feldes auf die verschiedenen Teile der Bahnellipse verteilt.

Es ist klar, dass, wenn man die Bahn in eine grosse Zahl von Elementen zerlegt, die sämtlich zur Durchlaufung die gleiche Zeit erfordern, dann die Dichtigkeit der Grenzpunkte der Elemente ein Maass der Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass das Elektron eine bestimmte Stellung im Moment der Erregung des Feldes einnimmt. Diese Dichte ist aber proportional mit $1/W$, unter W wiederum die Geschwindigkeit normal zur Z-Axe verstanden. Demgemäss erhalten wir den

ttleren Wert von $W_0^2 - p c_0^2$ für die betrachtete Gattung
1 Bahnellipse, wenn wir bilden

$$\overline{W_0^2} - p\,\overline{c_0^2} = \frac{\overline{W}}{\Sigma}\int \frac{W^2 - p c^2}{W}\,ds, \qquad (5)$$

bei Σ die Länge der Peripherie, $\overline{W}$ den mittleren Wert von W
zeichnet und das Integral rings um die Ellipse erstreckt
rden muss. Nun ist aber $W = ds/dt$, und wir kommen
nit zu dem Resultat

$$\overline{W_0^2} - p\,\overline{c_0^2} = \frac{\overline{W}}{\Sigma}\int (W^2 - p c^2)\,dt, \qquad (6)$$

s Integral über die Dauer eines Umlaufes genommen. Dieser
sdruck ist aber nach dem Wert (41) der Klammer gleich
ull. *Alle Teilchen, deren Bahnen die gleiche Projectionsellipse*
f die X Y-Ebene geben, zerstören sich hiernach bezüglich des
f dem Ausdruck $W_0^2 - p^2 c_0^2$ *beruhenden Anteiles an dem Mittel-*
rt $\bar{Z}_1$ von Z_1.

Ehe wir dies Resultat discutiren, gehen wir noch kurz
f den oben zunächst zurückgestellten Anteil an Z_1 in (32)
n, der die Entstehungszeit τ des Feldes als Factor enthält.
rselbe besitzt den Wert

$$\frac{e\,\tau\,\Pi}{\omega\,E_0^2}\left((\omega - u_0)\,x_0 - v_0\,y_0\right)$$

d giebt, in der oben angewandten Weise behandelt, den
ittelwert *Null*, liefert also zu der untersuchten magnetischen
irkung ebenfalls keinen Anteil. Dies entspricht durchaus
r Erfahrung, die einen Einfluss der Entstehungsdauer des
ldes auf die magnetische Erregung im allgemeinen nicht
igt.

Sonach findet sich für den räumlichen und zeitlichen
ittelwert der von allen Elektronen eines ursprünglich un-
ordnet bewegten Systems ausgehenden magnetischen Kraft
ch der Richtung des äusseren Feldes der Wert

$$(\bar{Z}_1) = 0. \qquad (7)$$

Wir gelangen damit zu dem Resultat:

Sieht man das Analogon zu der Induction und der Aus-
htung von Molecularströmen, mit denen die ältere Theorie der
gnetisirung operirt, in der Aenderung der fortschreitenden Be-

wegung der Elektronen bei Entstehung eines Magnetfeldes, so führt die Elektronenhypothese überhaupt zu keiner magnetischen Erregung.

4. Ergiebt sich auf dem oben eingeschlagenen Wege keine Erklärung irgend einer magnetischen Erregung, so zwingt dieser Misserfolg dazu, über den für die Magnetisirung maassgebenden Vorgang eine modificirte Vorstellung aufzustellen. Es scheint, dass die nachstehend entwickelte sich fast von selbst darbietet.

Wir haben oben die in der Theorie der Dispersion so wichtige *Dämpfung* der Elektronenschwingungen ignorirt, die Constante h der Widerstandskraft gleich Null gesetzt, um uns möglichst der alten Vorstellung widerstandsfreier Molecularströme zu nähern. Ist indessen, wie nach den Erscheinungen der Optik kaum zu bezweifeln, ein Widerstand (der jedenfalls zum Teil, wenn nicht ganz, auf der Ausstrahlung von Energie beruht) wirksam, so verliert die ganze obige Betrachtung für die Beantwortung der gestellten Frage ihre entscheidende Bedeutung, insofern als die Bewegung *nach* Erregung des Feldes ausserordentlich bald von derjenigen *vor* Erregung unabhängig werden, nämlich beim Fehlen neuer Anstösse gänzlich verschwinden muss. Das Vorhandensein eines stationären Zustandes fordert in diesem Falle also immer neue Bewegungsantriebe, die wir der Bequemlichkeit halber als momentan wirkend annehmen wollen.

Analoges wird natürlich auch dann stattfinden, wenn keine Dämpfung vorhanden ist und die Elektronen (etwa wie die Gasmolecüle nach der kinetischen Theorie) sehr häufig gegeneinander und gegen die ponderabeln Teile prallen.

Ist man hiernach gezwungen oder wenigstens berechtigt, bei der Bewegung die Einwirkung von regellos auf die Elektronen wirkenden Anstössen anzunehmen, so bietet sich die Frage: *unterscheiden sich bezüzlich der magnetischen Kräfte die so erhaltenen Bewegungen im Falle der Einwirkung eines Magnetfeldes von denen ausserhalb des Feldes?*

Bei der Beantwortung dieser Frage können wir abermals von der Dämpfung absehen, da dieselbe gerade durch die immer wiederholten Bewegungsantriebe der Elektronen compensirt wird, und die Betrachtung sich demgemäss auf die Bewegungen

unmittelbar nach den Anstössen, *vor* merklicher Einwirkung der (nach der Beobachtung) erst nach sehr zahlreichen Perioden wesentlichen Widerstände, beschränken kann. Man kann sich auch leicht davon überzeugen, dass die Dämpfung der Elektronenbewegung unabhängig von deren Rotationssinn um die Z-Axe stattfindet und demgemäss selbständig eine magnetische Erregung nicht zu bewirken vermag.

Im übrigen ist die gesuchte Antwort durch die obigen Entwickelungen bereits vorbereitet; denn nach (37) oder (38) ist *bei constantem äusseren Feld* die parallel dessen Kraftlinien wirkende und von einem bewegten Elektron ausgehende magnetische Kraftcomponente Z_1 mit der bei gleichem Anfangszustand ohne äusseres Feld stattfindenden Kraft Z_0 verbunden durch die Formel

$$(45)\qquad \begin{cases} Z_1 - Z_0 = -\dfrac{e^2 R}{4\omega^2 m p^2 E_0^2}(W_1^2 - p^2 c_1^2) \\ \qquad\quad = -\dfrac{e^2 R}{4\omega^2 m^2 p^2 E_0^2}(m W_1^2 - k c_1^2). \end{cases}$$

Dabei bezeichnet c_1 die Entfernung des Elektron von der parallel zu den äusseren Kraftlinien durch seine Ruhelage construirten Z-Axe, W_1 seine Geschwindigkeit normal zur Z-Axe, beide *nach dem die betrachtete Bewegung eröffnenden Anstoss.*

Weiter ist $\frac{1}{2} k c_1^2$ der Anfangswert der potentiellen, $\frac{1}{2} m W_1^2$ der Anfangswert der kinetischen Energie der Bewegung, welche die *Projection* des Elektron auf die XY-Ebene ausführt; $Z_1 - Z_0$ ist also für das eine Elektron positiv oder negativ, je nachdem dieses den neuen Lauf beginnt mit einem Ueberschuss an potentieller oder an kinetischer Energie für die Bewegung normal zur Z-Axe.

Denken wir uns nun die Anstösse völlig regellos stattfindend, so muss (mindestens bei isotropen Körpern) nach Symmetrie der mittlere Wert von Z_0 innerhalb eines Volumenelementes verschwinden: ohne erregendes Feld kann keine magnetische Polarisation bestehen. Für den mittleren Wert $\bar{Z}_1$ von Z_1 gilt dann die obige Formel nach Beseitigung von Z_0 und Ersetzung der W_1^2 und c_1^2 durch die Mittelwerte $\overline{W_1^2}$ und $\overline{c_1^2}$. Versteht man unter ζ die Anzahl der gleichartigen Elektronen in der Volumeneinheit, so gilt für die von einem Volumen-

element dx ausgehende Kraft bei einem Körper mit einer Elektronengattung

$$Z_x' = -\frac{e^2 R \zeta\, dx}{4\omega^2 m^2 p^2 E_0^2}(m\overline{W}_1^2 - k\overline{c}_1^2). \tag{46}$$

Bei vollständig ungeordneter Bewegung ist aber $m\overline{W}_1^2$ gleich dem 4/3fachen der mittleren kinetischen, $k\overline{c}_1^2$ gleich dem 4/3fachen der mittleren potentiellen Energie der Elektronen von der betrachteten Art. Somit ergiebt sich aus (46) bei Einführung der mittleren kinetischen und potentiellen Energien $\bar{\psi}_1$ und $\bar{\varphi}_1$ nach den Anstössen auch

$$Z_x = -\frac{e^2 R \zeta\, dx}{8 m^2 \omega^2 p^2 E_0^2}(\bar{\psi}_1 - \bar{\varphi}_1), \tag{47}$$

oder, wenn man die potentielle und die kinetische Gesamtenergie der Volumeneinheit

$$\zeta\bar{\varphi}_1 = \Phi_1, \quad \zeta\bar{\psi}_1 = \Psi_1 \tag{48}$$

einführt, auch

$$Z_x = \frac{e^2 R\, dx}{8 m^2 \omega^2 p^2 E_0^2}(\Phi_1 - \Psi_1). \tag{49}$$

Hieraus folgt für das specifische Moment μ der Wert

$$\mu = \frac{e^2 R}{6 m^2 p^2 \omega^2}(\Phi_1 - \Psi_1), \tag{50}$$

für die Magnetisirungszahl m der Ausdruck

$$\mathfrak{m} = \frac{e^2}{6 m^2 p^2 \omega^2}(\Phi_1 - \Psi_1), \tag{51}$$

oder bei Einführung der elektromagnetisch gemessenen Ladung $e' = e/\omega$ und der Periode $T = 2\pi/p$ der Bewegung ohne Feldwirkung:

$$\mathfrak{m} = \left(\frac{e'}{m}\right)^2 \cdot \frac{T^2}{24\pi^2}(\Phi_1 - \Psi_1). \tag{52}$$

Hieraus ergiebt sich folgendes Resultat. *Die in einem constanten Magnetfeld bewegten Elektronen eines Körpers geben zu magnetischen Wirkungen dann Veranlassung, wenn ihre (wahrscheinlich gegen einen Widerstand stattfindende) Bewegung immer wieder durch irgend welche völlig regellos verteilte Anstösse unterbrochen (und dadurch eventuell auf constanter mittlerer Energie erhalten) wird. Dabei wird der Körper para- oder diamagnetische Eigenschaft zeigen, je nachdem nach diesen Anstössen die*

wegung der Elektronen im Mittel einen Ueberschuss an poten-ller oder an kinetischer Energie besitzt.

Nach diesem Satz erscheint es also möglich, auf die Elek-nenhypothese eine Theorie der para- und der diamagne-chen Influenz zu gründen, deren Vorzug neben der An-pfung an die in der Optik so fruchtbaren Vorstellungen sonders darin liegen würde, dass sie nicht für para- und magnetische Erregungen zwei ganz verschiedene Erklärungs-incipien benutzt, wie dies die ältere Theorie notgedrungen t. Auch macht sie die Trägheit der magnetischen Erregung, lche die Beobachtungen festgestellt haben, wohl verständ-h; denn die Erregung ist erst dann vollendet, wenn nach tstehung des äusseren Feldes jedes Elektron einen neuen stoss erfahren hat.

Hiermit steht in Verbindung, dass die vorgeschlagene ffassung die Veränderlichkeit der Magnetisirungszahl bei ändertem Verhalten des Körpers sehr begreiflich macht. der Einfluss, der die Anstösse modificirt, welche die Elek-nen erleiden, modificirt auch die Magnetisirungszahl. Finden Anstösse in sehr kleiner Entfernung von der Ruhelage o z. B. nach weit fortgeschrittener Dämpfung und dann türlich (um den Energieverlust zu ersetzen) mit bedeutender rke statt, so wird m einen grossen *negativen* Wert besitzen folgen sie nur oder vorwiegend auf solche Teilchen, die in r gestreckter Bahn eine besonders grosse Entfernung von r Ruhelage bei sehr kleiner Geschwindigkeit erreicht haben, wird m einen beträchtlichen *positiven* Wert haben; verteilen h die Stösse auf alle Lagen und Geschwindigkeiten gleich-ssig, so wird m *unmerklich* sein.

Wir wissen noch zu wenig über den Mechanismus, der Bewegung der Elektronen erregt und erhält, um die Um-nde, unter denen das eine oder das andere eintritt, beur-len zu können; insbesondere ist daran zu erinnern, dass sere Grundformeln (23) nur bei *schwach* para- oder dia-gnetischen Körpern geprüft sind. Es muss daher vorerst nügen, die *Möglichkeit* sowohl der dia- als der paramagne-chen Erregung eines Elektronensystems dargethan zu haben.

Auf einen eigentümlichen Grenzfall mag beiläufig aufmerk-m gemacht werden.

Wenn die quasielastische Kraft und damit die Parameter k bez. p, sowie die potentielle Energie unbegrenzt abnehmen, so wächst die Periode T über alle Grenzen und mit ihr nach (52) die Magnetisirungszahl m. Geht man zur genaueren Untersuchung dieses Falles auf die Formeln (28) und (32) zurück, so erhält man $\bar{Z}_1 = -e\,\bar{W}_1^2/\omega p_2 E_0^2 = -4\bar{\psi}_1/3\,R E_0^2$; die von dem System Elektronen ausgehende magnetische Kraft wird scheinbar dem äusseren Feld indirect proportional. Dies unmögliche Resultat weist darauf hin, dass die Formeln (30) und folgende für freie Teilchen nicht anwendbar sind. In der That kann in diesem Falle der zeitliche Mittelwert nicht in der für (30) benutzten Rechnungsweise bestimmt werden. *Die betreffende Methode ist überhaupt nur dann anwendbar, wenn zwischen je zwei Anstössen eine grössere Zahl ungestörter und innerhalb des Volumenelementes stattfindender Umläufe eines jeden Elektrons liegt.* Diese Regel wird durch den erwähnten Grenzfall, dessen Behandlung in der Anmerkung[1]) gegeben ist, sehr anschaulich illustrirt.

---

1) Der oben nur gestreifte Fall der magnetischen Erregung eines Systems von *freien* Elektronen in einem constanten magnetischen Felde erledigt sich einfach durch die nachstehenden Formeln. Setzt man $e R/m\omega = q$, so ist für ein Elektron nach den Formeln (28) bei $k = 0$, $k = 0$

$$v x - u y = -(u_0 x_0 + v_0 y_0)\sin q t - W_0^2/q + (v_0 x_0 - u_0 y_0 + W_0^2/q)\cos q t,$$

wobei x_0, y_0, u_0, v_0 Anfangswerte und W_0^2 die Summe $u_0^2 + v_0^2$ bezeichnen. Liegt zwischen zwei Zusammenstössen die gegen $2\pi/q$ (was eine Art Umlaufszeit darstellt) kleine Zeit T_0, sind also die *freien* Bahnstücke merklich geradlinig, so nimmt der obige Ausdruck für T_0 in zweiter Annäherung den mittleren Wert an

$$\overline{v x} - \overline{u y} = -(u_0 x_0 + v_0 y_0)\tfrac{1}{2} q T_0 - \tfrac{1}{6} W_0^2 T_0^2 q + (v_0 x_0 - u_0 y_0)(1 - \tfrac{1}{6} T_0^2 q).$$

Der räumliche Mittelwert hiervon für ein Volumenelement dx, dessen Schwerpunkt auf der Z-Axe liegt, ist bei Voraussetzung eines ungeordneten Anfangszustandes ersichtlich

$$(\overline{v x}) - (\overline{u y}) = -\tfrac{1}{6} W_0^2 T_0^2 q,$$

und die von diesem Volumenelement auf einen Punkt der Z-Axe im Abstand E_0 ausgeübte magnetische Componente lautet

$$\bar{Z}_1 = -\frac{R m W_0^2 T_0^2}{6 E_0^3} \cdot \left(\frac{e}{m\omega}\right)^3 \int dx,$$

5. War bisher ausschliesslich die *fortschreitende* Bewegung eines (punktförmigen) Elektrons in Betracht gezogen, so wollen wir nunmehr die *Rotation* eines irgendwie gestalteten, gleichförmig geladenen und homogenen Körpers (der als Elektron im weiteren Sinne des Wortes gelten mag) um seinen Schwerpunkt untersuchen.

Ein solcher Körper erfährt in einem constanten Magnetfeld von der Stärke R, dessen Kraftlinien mit der Z-Axe parallel sind, Momente um die festen X-, Y-, Z-Coordinatenaxen von den in (12) angegebenen Werten, und die Bewegungsgleichungen lauten für ihn bei Einführung der Dichte ϱ der ponderabeln Masse:

$$(53)\quad \begin{cases} \frac{d}{dt}(p\,\Xi + q\,Z' + r\,H') = \frac{\varepsilon R}{\varrho\,\omega}(q\,\mathfrak{Z} + r\,\Xi'), \\ \frac{d}{dt}(p\,Z' + q\,H + r\,\Xi') = -\frac{\varepsilon R}{\varrho\,\omega}(p\,\mathfrak{Z} + r\,H'), \\ \frac{d}{dt}(p\,H' + q\,\Xi' + r\,Z) = \frac{\varepsilon R}{\varrho\,\omega}(q\,H' + p\,\Xi'). \end{cases}$$

Dabei mag daran erinnert werden, dass die Ξ, H, Z die Trägheits-, die Ξ', H', Z' die Deviationsmomente des Körper-*volumens* bezeichnen.

Diese Formeln werden sehr einfach, wenn man speciell einen Moment betrachtet, in welchem die Hauptträgheitsaxen des Körpers mit den absolut festen Coordinatenaxen zusammenfallen. Dann gilt, da hier $\Xi = A$, $H = B$, $Z = \Gamma$ Maximal- und Minimalwerte des Trägheitsmomentes sind, und $\mathfrak{X} = \mathfrak{A}$, $\mathfrak{Y} = \mathfrak{B}$, $\mathfrak{Z} = \mathfrak{C}$ ist,

$$A\frac{dp}{dt} + r\,q(\mathfrak{B} - \mathfrak{C}) = \frac{\varepsilon R\,q}{\varrho\,\omega}\mathfrak{C}, \quad B\frac{dq}{dt} + p\,r(\mathfrak{C} - \mathfrak{A}) = -\frac{\varepsilon R\,p}{\varrho\,\omega}\mathfrak{C},$$

$$\Gamma\frac{dr}{dt} + q\,p(\mathfrak{A} - \mathfrak{B}) = 0.$$

---

wobei ζ wieder die Anzahl der Elektronen in der Volumeneinheit bezeichnet. Dem entspricht ein specifisches Moment

$$\mu = -\tfrac{1}{12} R\,m\,W_0^2\,\zeta\,T_0^2\left(\frac{e}{m\,\omega}\right)^2,$$

und eine Magnetisirungszahl

$$m = -\tfrac{1}{12} m\,W_0^2\,\zeta\,T_0^2\left(\frac{e}{m\,\omega}\right)^2 = -\tfrac{1}{6}\Psi_0\,T_0^2\left(\frac{e}{m\,\omega}\right)^2,$$

die eine *stets diamagnetische* Erregung repräsentiren.

Ist also momentan nur eine Rotation um die X-Axe vorhanden, somit $q = 0$, $r = 0$, so wird infolge des magnetischen Feldes eine Rotation um die Y-Axe in negativer Richtung einsetzen. Der Körper verhält sich *hierin* einem permanenten Magneten oder einem Solenoid mit zur X-Richtung parallelen Axe durchaus äquivalent.

Die weitere Bewegung findet aber nach durchaus anderen Gesetzen statt.

Diese Gesetze ergeben sich mit ganz elementaren Hülfsmitteln in dem einfachsten Falle, dass *der Körper drei gleiche Hauptträgheitsmomente um seinen Schwerpunkt*, also z. B. Kugelform, *besitzt*. Hier ist dann

$$(54)\qquad \begin{cases} \Xi = \mathsf{H} = \mathsf{Z} = 2\mathfrak{X} = 2\mathfrak{Y} = 2\mathfrak{Z} = \mathsf{M} \\ \Xi' = 0, \quad \mathsf{H}' = 0, \quad \mathsf{Z}' = 0. \end{cases}$$

Wir wollen diesen Fall *zunächst* in Angriff nehmen und dabei auch die Wirkung der *Entstehung* des äusseren Feldes in Rechnung setzen, allerdings unter sofortiger Vernachlässigung derjenigen Terme, die nach p. 120 die Entstehungsdauer τ als Factor enthalten, die bei nahezu momentaner Entstehung also von selbst verschwinden und auch sonst, wie leicht erkennbar, auf die hier zu untersuchende magnetische Wirkung keinen merklichen Einfluss üben.

Hier sind dann für die erste Periode der *Entstehung* des Feldes nur die in (20) angegebenen Werte der Impulsmomente zu benutzen, die bei Einführung der Anfangs- und Endgeschwindigkeiten p_0, q_0, r_0 und p_1, q_1, r_1 sogleich ergeben:

$$(55)\qquad \begin{cases} p_1 - p_0 = 0, \quad q_1 - q_0 = 0, \quad r_1 - r_0 = -\mathsf{P}, \\ \text{wobei} \\ \mathsf{P} = \varepsilon R / 2\varrho\omega. \end{cases}$$

Für die zweite Periode *constanter* Feldstärke nehmen die Gleichungen (53) die Form an

$$(56)\qquad \frac{dp}{dt} = \mathsf{P}q, \quad \frac{dq}{dt} = -\mathsf{P}p, \quad \frac{dr}{dt} = 0,$$

und werden, wenn wir in dieser Periode t wieder von Null an zählen, integrirt durch die Ausdrücke

$$(57)\qquad \begin{cases} p = p_1 \cos \mathsf{P}t + q_1 \sin \mathsf{P}t, \\ q = -p_1 \sin \mathsf{P}t + q_1 \cos \mathsf{P}t, \quad r = r_1. \end{cases}$$

Wäre die rotirende elektrische Kugel mit einem permanenten Magneten äquivalent, so würde bei dem oben vorausgesetzten speciellen Anfangszustand ($q_1 = 0$, $r_1 = 0$) die Erregung des Magnetfeldes eine Pendelbewegung in der XZ-Ebene veranlassen. Die obigen Formeln zeigen dagegen, dass in diesem Falle

$$p = p_1 \cos \mathsf{P}\, t, \quad q = -\, p_1 \sin \mathsf{P}\, t, \quad r = 0 \tag{58}$$

ist, dass also die Rotationsaxe mit constanter Geschwindigkeit $-\mathsf{P}$ in der Aequatorialebene XY um die Richtung des Feldes $R = Z$ rotirt, während der Körper sich um diese bewegliche Axe mit der ursprünglichen Geschwindigkeit p_1 weiter dreht. Wenn man die Axe der momentanen Rotation mit der Magnetaxe in Parallele stellt, so würde die letztere also in unserem Falle nicht in der XZ-Ebene pendeln (wie bei einem permanenten Magneten), sondern um die Z-Axe rotiren.

Der Grund dieser Abweichung liegt ersichtlicherweise darin, dass in unserem Falle jede Aenderung der Bewegung auch das Stromsystem ändert, mit dem der rotirende elektrische Körper äquivalent ist.

Wendet man die Formeln (2) für die von einem rotirenden elektrisirten Körper ausgehenden magnetische Kräften auf eine Kugel an, so erhält man bei Rücksicht auf (54)

$$\left.\begin{aligned}
(X_1) &= \frac{\varepsilon \mathsf{M}}{\omega}\left\{\frac{p}{E_0^3} - \frac{3}{2E_0^5}\left(p(y_1^2 + z_1^2) - q\,x_1\,y_1 - r\,x_1\,z_1\right)\right\},\\
(Y_1) &= \frac{\varepsilon \mathsf{M}}{\omega}\left\{\frac{q}{E_0^3} - \frac{3}{2E_0^5}\left(q(z_1^2 + x_1^2) - r\,y_1\,z_1 - p\,y_1\,x_1\right)\right\},\\
(Z_1) &= \frac{\varepsilon \mathsf{M}}{\omega}\left\{\frac{r}{E_0^3} - \frac{3}{2E_0^5}\left(r(x_1^2 + y_1^2) - p\,z_1\,x_1 - q\,z_1\,y_1\right)\right\}.
\end{aligned}\right| \tag{59}$$

Die Ausdrücke sind sonach dieselben, wie die für ein magnetisches Molecül mit den Momenten

$$\alpha_1 = \frac{\varepsilon \mathsf{M} p}{2\omega}, \quad \beta_1 = \frac{\varepsilon \mathsf{M} q}{2\omega}, \quad \gamma_1 = \frac{\varepsilon \mathsf{M} r}{2\omega}, \tag{60}$$

und aus den Formeln (55) und (57) folgt, dass das *mittlere* magnetische Moment der rotirenden Kugel nach jeder Richtung *normal* zu den Kraftlinien des Feldes verschwindet, dasjenige *parallel* zu der Richtung der Kraftlinien aber den Wert besitzt

$$\bar{\gamma}_1 = \frac{\varepsilon \mathsf{M}}{2\omega}(r_0 - \mathsf{P}), \quad \text{wo} \quad \mathsf{P} = \varepsilon R/2\varrho\omega. \tag{61}$$

Befinden sich also in der Volumeneinheit ζ Körperchen von der betrachteten Art, und sind auf sie alle möglichen Richtungen der Rotationsaxen und Grössen der Rotationsgeschwindigkeiten regellos verteilt, so erhält die Volumeneinheit *durch Entstehung des äusseren Feldes von der Stärke R* das Moment

$$\mu = -\frac{\varepsilon^2 M \zeta R}{4 \varrho \omega^2}, \tag{62}$$

oder bei Einführung der Ladungsdichte $\varepsilon/\omega = \varepsilon'$ in elektromagnetischem Maass

$$\mu = -\frac{\varepsilon'^2 M \zeta R}{4 \varrho}. \tag{63}$$

Werden die durch Entstehung des Feldes modificirten Rotationen nicht durch Widerstände gedämpft oder durch Stösse modificirt, so verhält sich ein Medium von der beschriebenen Constitution im constanten Magnetfeld *diamagnetisch* mit der Magnetisirungszahl

$$m = -\frac{\varepsilon'^2 M \zeta}{4 \varrho}. \tag{64}$$

Finden Widerstände und Stösse statt, welche letztere alle möglichen Rotationsrichtungen und -stärken gleichmässig erregen, so verhält sich im constanten Feld das Medium magnetisch indifferent, denn nach den Formeln (57) bleiben auch im Magnetfeld die Rotationen ungeordnet, wenn sie anfänglich ungeordnet waren.

Wenn also in einem Volumenelement eines Medium sehr viele rotirende geladene Körperchen mit drei gleichen Hauptträgheitsmomenten vorhanden sind, deren Rotationsaxen und -geschwindigkeiten derartig regellos verteilt sind, dass das Volumenelement ein magnetisches Gesamtmoment nicht besitzt, so wird durch das Auftreten eines äusseren magnetischen Feldes in dem Volumenelement zunächst Diamagnetismus erregt, der indessen bei constantem äusseren Feld nur dann andauert, wenn die Rotation der Körperchen ohne immer erneute ungeordnete Bewegungsantriebe stattfindet.

6. Man könnte vermuten, dass die im Vorigen angenommene Gleichheit der drei Hauptträgheitsmomente der rotirenden Körperchen das zuletzt hervorgehobene Resultat, wonach ein *constantes* Magnetfeld in einem System anfänglich regellos rotirender Körper Diamagnetismus oder aber überhaupt keinerlei

magnetische Erregung bewirkt, allein veranlasst hätte, dass aber bei Körperchen von geringerer Symmetrie, z. B. bei Rotationskörpern, sich ein anderes Resultat einstellen würde. Um diese Frage zu erörtern, ist es nötig, die auf die Hauptträgheitsaxen A, B, C bezogenen Bewegungsgleichungen zu Grunde zu legen, die in den früheren Bezeichnungen lauten:

$$\varrho\left(\mathsf{A}\frac{df}{dt}+(\Gamma-\mathsf{B})gh\right)=F \text{ etc.} \tag{65}$$

Für die Periode der *Entstehung* des äusseren Feldes ergeben dieselben nach (21), wenn wieder die Anfangs- und die Endwerte der Rotationsgeschwindigkeiten mit f_0, g_0, h_0 und f_1, g_1, h_1 bezeichnet werden, in früherer Annäherung:

$$\mathsf{A}(f_1-f_0)=\frac{\varepsilon R}{\varrho\,\omega}(\beta_2\,\alpha_3\,\mathfrak{C}-\beta_3\,\alpha_2\,\mathfrak{B}) \text{ etc.} \tag{66}$$

Setzt man diese Werte in den Ausdruck (7) für die magnetische Z-Componente auf einen Punkt der Z-Axe im Abstand E_0 ein, so erhält man

$$(Z_1)-(Z_0)=-\frac{\varepsilon^2 R}{\omega^2\varrho\,E_0^3}(\mathfrak{A}\,\alpha_1^2+\mathfrak{B}\,\alpha_2^2+\mathfrak{C}\,\alpha_3^2), \tag{67}$$

also, da der Klammerausdruck stets positiv ist, immer einen *negativen* Wert von $(Z_1)-(Z_0)$. Der Mittelwert $(\overline{Z_1})$ von (Z_1) für alle möglichen anfänglichen Orientirungen des Körpers ist, da $(\overline{Z_0})$ verschwindet,

$$(\overline{Z_1})=-\frac{\varepsilon^2 R}{3\,\omega^2\varrho\,E_0^3}(\mathfrak{A}+\mathfrak{B}+\mathfrak{C}), \tag{68}$$

und das Moment der ζ derartige Körper enthaltenden Volumeneinheit bestimmt sich zu

$$\mu=-\frac{\varepsilon^2\zeta R}{6\,\omega^2\varrho}(\mathfrak{A}+\mathfrak{B}+\mathfrak{C})=-\frac{\varepsilon^2\zeta R}{12\,\omega^2\varrho}(\mathsf{A}+\mathsf{B}+\Gamma), \tag{69}$$

was sich als einfache Verallgemeinerung der Formel (62) für Körperchen von kugeliger Symmetrie darstellt. Die Erregung durch das *entstehende* Magnetfeld ist also auch hier *diamagnetisch*. —

Die Differentialgleichungen für die Rotation in einem *constanten* Magnetfeld lauten nach (65) und (13) und wegen $A=R\gamma_1$, $B=R\gamma_2$, $C=R\gamma_3$ folgendermaassen:

$$(70)\quad \begin{cases} \mathsf{A}\frac{df}{dt} + (\Gamma - \mathsf{B})gh = 2\mathsf{P}(g\gamma_3\mathfrak{C} - h\gamma_2\mathfrak{B}), \\ \mathsf{B}\frac{dg}{dt} + (\mathsf{A} - \Gamma)hf = 2\mathsf{P}(h\gamma_1\mathfrak{A} - f\gamma_3\mathfrak{C}), \\ \Gamma\frac{dh}{dt} + (\mathsf{B} - \mathsf{A})fg = 2\mathsf{P}(f\gamma_2\mathfrak{B} - g\gamma_1\mathfrak{A}). \end{cases}$$

Die Factoren f, g, h liefern sofort ein erstes Integral

$$(71)\quad \mathsf{A}f^2 + \mathsf{B}g^2 + \Gamma h^2 = \Delta^2,$$

unter Δ^2 die Integrationsconstante verstanden: die Gleichung der Erhaltung der lebendigen Kraft.

Ein zweites Integral ergeben die Factoren γ_1, γ_2, γ_3 bei Berücksichtigung der Beziehungen

$$(72)\quad \frac{d\gamma_1}{dt} = \gamma_2 h - \gamma_3 g, \quad \frac{d\gamma_2}{dt} = \gamma_3 f - \gamma_1 h, \quad \frac{d\gamma_3}{dt} = \gamma_1 g - \gamma_2 f,$$

nämlich die Formel:

$$(73)\quad \mathsf{A}\gamma_1 f + \mathsf{B}\gamma_2 g + \Gamma\gamma_3 h = \mathsf{K}' + \mathsf{P}(\mathfrak{A}\gamma_1^2 + \mathfrak{B}\gamma_2^2 + \mathfrak{C}\gamma_3^2),$$

in der K' die zweite Integrationsconstante bezeichnet. Bei Benutzung der den Formeln (4) entsprechenden Relationen $\frac{1}{2}(\mathsf{B} + \Gamma - \mathsf{A}) = \mathfrak{A}$, ... und bei Einführung einer anderen Constanten K nimmt diese Gleichung die Form an

$$(74)\quad \mathsf{A}\gamma_1 f + \mathsf{B}\gamma_2 g + \Gamma\gamma_3 h = \mathsf{K} - \mathsf{P}(\mathsf{A}\gamma_1^2 + \mathsf{B}\gamma_2^2 + \Gamma\gamma_3^2);$$

dabei ist die Klammer auf der rechten Seite mit dem momentanen Trägheitsmoment Z des Körpervolumens um die feste Z-Axe identisch, der Ausdruck links mit dem Flächenmoment um die gleiche Richtung. Das zweite Integral stellt somit den Flächensatz um die Richtung der magnetischen Kraftlinien dar.

Ein drittes Integral scheint, wie bei den analogen Problemen, auch hier nicht allgemein auffindbar, ergiebt sich aber sofort aus einer der Gleichungen (70), wenn man einen Körper mit zwei gleichen Hauptträgheitsmomenten betrachtet.

Ist z. B. $\mathsf{A} = \mathsf{B}$ und demgemäss $\mathfrak{A} = \mathfrak{B} = \frac{1}{2}\Gamma$, und $\mathfrak{C} = \mathsf{A} - \frac{1}{2}\Gamma$, so lauten die drei Integrale

$$(75)\quad \mathsf{A}(f^2 + g^2) + \Gamma h^2 = \Delta^2,$$

$$(76)\quad \mathsf{A}(\gamma_1 f + \gamma_2 g) + \Gamma\gamma_3 h = \mathsf{K} - \mathsf{P}(\mathsf{A} + (\Gamma - \mathsf{A})\gamma_3^2),$$

$$(77)\quad h = \Lambda - \mathsf{P}\gamma_3,$$

wobei Δ^2, K, Λ die Integrationsconstanten darstellen.

Eine weitere Behandlung des allgemeinen, an sich sehr interessanten Rotationsproblemes, soll hier unterbleiben; wir beschränken uns auf dasjenige, was für unsere specielle Frage in Betracht kommt.

Der in Formel (76) *links*stehende Ausdruck, der weiter mit Ω bezeichnet werden möge, ist nach (8) für die von dem rotirenden Körper ausgehende magnetische Wirkung $\parallel Z$ charakteristisch. Befinde sich in einem Volumenelement eine sehr grosse Zahl derartiger Körper in anfänglich ungeordneten Rotationen, so muss der räumliche und zeitliche Mittelwert $(\overline{\Omega})$ von Ω *vor* Erregung des äusseren Feldes, d. h. für $P = 0$, verschwinden. Entsteht nun das Feld während alle Richtungen der ausgezeichneten C-Axe gleich wahrscheinlich sind, so ist nach der Formel (76)

$$0 = K - P\left(A + \tfrac{1}{3}(\Gamma - A)\right), \tag{78}$$

denn $^1/_3$ ist der mittlere Wert von γ_3^2 bei den gemachten Voraussetzungen. Der zeitliche und räumliche Mittelwert $(\overline{\Omega})$ von Ω ist dann *bei Fortbestehen des Feldes* gegeben durch

$$(\overline{\Omega}) = K - P\left(A + (\Gamma - A)(\overline{\gamma_3^2})\right),$$

d. h. durch

$$(\overline{\Omega}) = P(\Gamma - A)\left(\tfrac{1}{3} - (\overline{\gamma_3^2})\right), \tag{79}$$

wobei $(\overline{\gamma_3^2})$ den räumlichen und zeitlichen Mittelwert von γ_3^2 bezeichnet.

Um diesen letzteren Mittelwert zu berechnen, muss die Integration des Problemes zuvor einen Schritt weiter geführt sein.

Hierzu führen wir den Wert von h nach der Gleichung (77) in den beiden vorhergehenden ein und schreiben die Resultate:

$$A^2(f^2 + g^2) = A\left(\Delta^2 - \Gamma(\Lambda - P\gamma_3)^2\right), \tag{80}$$

$$A(f\gamma_1 + g\gamma_2) = (K - \Gamma\Lambda\gamma_3) - PA(1 - \gamma_3^2); \tag{81}$$

hiermit verbinden wir die dritte Formel (72) bez. die Beziehung

$$A(g\gamma_1 - f\gamma_2) = A\,d\gamma_3/dt, \tag{82}$$

und erhalten, wenn wir die Summe der Quadrate der beiden letzten Formeln von der mit $(1 - \gamma_3^2)$ multiplicirten Gleichung (80) abziehen,

$$\begin{aligned} &A\left(\Delta^2 - \Gamma(\Lambda - P\gamma_3)^2\right)(1 - \gamma_3^2) \\ &\quad - \left((K - \Gamma\Lambda\gamma_3) - PA(1 - \gamma_3^2)\right)^2 = A^2(d\gamma_3/dt)^2, \end{aligned} \tag{83}$$

eine Beziehung, die t mit γ_3 durch ein elliptisches Integral verbindet.

Wir beschränken uns weiterhin auf eine Annäherung, die voraussetzt, dass die Einwirkung des Magnetfeldes auf die Bewegung sehr gering ist, und dass demgemäss die Magnetisirung sich dem Felde (und somit P) proportinal findet.

Unter dieser Voraussetzung reducirt sich die letzte Gleichung auf

$$(84)\quad \mathsf{A}(\Delta^2 - \Gamma\Lambda^2 + 2\mathsf{P}\mathsf{K})(1-\gamma_3^2) - (\mathsf{K} - \Gamma\Lambda\gamma_3)^2 = \mathsf{A}^2(d\gamma_3/dt)^2,$$

was wir abkürzen in

$$(85)\qquad U + 2V\gamma_3 - W\gamma_3^2 = (d\gamma_3/dt)^2,$$

sodass also gilt

$$(86)\quad \begin{cases} \mathsf{A}(\Delta^2 - \Gamma\Lambda^2 + 2\mathsf{P}\mathsf{K}) - \mathsf{K}^2 = U\mathsf{A}^2, \quad \Gamma\mathsf{K}\Lambda = V\mathsf{A}^2, \\ \mathsf{A}(\Delta^2 - \Gamma\Lambda^2 + 2\mathsf{P}\mathsf{K}) - \Gamma^2\Lambda^2 = W\mathsf{A}^2. \end{cases}$$

Wirkt kein Magnetfeld, d. h. ist $\mathsf{P} = 0$, so schreiben wir (85)

$$(87)\qquad U_0 + 2V_0(\gamma_3)_0 - W_0(\gamma_3)_0^2 = (d(\gamma_3)_0/dt)^2,$$

wobei U_0, V_0, W_0 durch Beseitigung von P aus U, V, W hervorgehen. In diesem Falle findet bekanntlich die Bewegung in der Weise statt, dass die ausgezeichnete Hauptträgheitsaxe eine im Raume feste Richtung (die Normale der sogenannten invariabeln Ebene) unter einem constanten Winkel mit constanter Geschwindigkeit umkreist. Hier muss also γ_3 periodisch sein, woraus wir ohne weitere Discussion auf stets positive Werte von U_0 und W_0 schliessen können. Es gilt dann

$$(88)\qquad 2W_0(\gamma_3)_0 - V_0 = \sqrt{4U_0W_0 + V_0^2}\,\sin(t - t_0)\sqrt{W_0},$$

wobei t_0 die Integrationsconstante darstellt.

Berücksichtigt man die Ausdrücke (86) für U, V, W und beachtet, dass P als eine Grösse erster Ordnung behandelt ist, so kann man schreiben:

$$(89)\qquad \gamma_3^2 = (\gamma_3)_0^2 + \left(\frac{\partial(\gamma_3)_0^2}{\partial U_0} + \frac{\partial(\gamma_3)_0^2}{\partial W_0}\right)\frac{2\mathsf{P}\mathsf{K}}{\mathsf{A}}.$$

Der räumlich-zeitliche Mittelwert des zweiten Gliedes verschwindet. Wegen der Grössenordnung von P kann man nämlich in diesem Glied gemäss (76) K als den Anfangswert des Flächenmomentes um die Z-Axe betrachten, das bei der vorausgesetzten Ungeordnetheit des Anfangszustandes ebenso oft

sitiv als negativ ist; der Klammerausdruck ändert aber, wie
n leicht erkennt, bei Vertauschung von K mit $-K$ seinen
ert *nicht*. Demgemäss ist der räumlich-zeitliche Mittelwert
n γ_s^2 mit dem für $P = 0$ geltenden, d. h. mit $^1/_3$ identisch,
d Formel (79) ergiebt

)) $$(\overline{\Omega}) = 0.$$

Das auf p. 134 ausgesprochene Resultat lässt sich hier-
ch in folgender Weise verallgemeinern.

Sind in einem Volumenelement sehr viele rotirende elektrisch ladene Körperchen mit zwei gleichen Hauptträgheitsmomenten rhanden, deren Rotationsaxen und -geschwindigkeiten derartig gellos verteilt sind, dass das Volumenelement ein magnetisches samtmoment nicht besitzt, so wird ein solches Volumenelement rch die Entstehung eines äusseren Magnetfeldes zunächst dia-gnetisch erregt; diese Erregung dauert aber bei constant er-ltenem äusseren Felde nicht an, wenn die Bewegung der rperchen durch immer erneute regellose Anstösse ungeordnet halten wird.

Eine Ausdehnung der Betrachtungen auf Körper mit drei rschiedenen Hauptträgheitsmomenten und mit inhomogenen dungen dürfte zweifellos zu analogen Resultaten führen und nn deshalb unterbleiben.

7. Im Vorhergehenden ist von einer directen Einwirkung ner der Rotation entgegen wirkenden Widerstandskraft ab-sehen worden. Es mag zum Abschluss der Untersuchung ch die Frage erörtert werden, *inwieweit ein solcher Wider-nd durch Veränderung der Bewegung die von einem geladenen tirenden Körper ausgehende magnetische Kraft zu modificiren rmag;* dabei soll die Betrachtung wiederum auf homogene örper mit zwei einander gleichen Hauptträgheitsmomenten s Volumens, also z. B. auf Rotationskörper, und überdies f einen der Rotationsgeschwindigkeit proportionalen Wider-and von analoger Symmetrie beschränkt werden, den wir im nschluss an die Dispersionsgleichungen einführen, ohne zu-ächst Hypothesen über seinen Ursprung zu machen.

Für diesen Fall schreiben wir unter Einführung von zwei rametern a und c des Widerstandes die Bewegungsgleichungen 0) für das in dem Körper feste Coordinatensystem A, B, C

$$(91)\quad \begin{cases} \mathsf{A}\,\dfrac{df}{dt} + (\Gamma - \mathsf{A})\,g\,h = 2\,\mathsf{P}\,(g\,\gamma_3\,\mathfrak{C} - h\,\gamma_2\,\mathfrak{A}) - \mathfrak{a}\,f, \\ \mathsf{A}\,\dfrac{dg}{dt} - (\Gamma - \mathsf{A})\,h\,f = 2\,\mathsf{P}\,(h\,\gamma_1\,\mathfrak{A} - f\,\gamma_3\,\mathfrak{C}) - \mathfrak{a}\,g, \\ \Gamma\,\dfrac{dh}{dt} = 2\,\mathsf{P}\,\mathfrak{A}\,(f\,\gamma_2 - g\,\gamma_1) - \mathfrak{c}\,h. \end{cases}$$

Ihre Zusammenfassung mit den Factoren γ_1, γ_2, γ_3 liefert bei Berücksichtigung der Beziehungen (72) in der p. 136 angewandten Weise

$$(92)\quad \begin{cases} \dfrac{d}{dt}\,(\mathsf{A}\,(f\,\gamma_1 + g\,\gamma_2) + \Gamma\,h\,\gamma_3) = -\,\mathsf{P}\,(\Gamma - \mathsf{A})\,\dfrac{d\,\gamma_3^2}{dt} \\ \qquad\qquad - (\mathfrak{a}\,(f\,\gamma_1 + g\,\gamma_2) + \mathfrak{c}\,h\,\gamma_3). \end{cases}$$

Führt man für den Klammersdruck links, der nach Formel (8) für die magnetische Wirkung des Körpers parallel den Kraftlinien des äusseren Feldes charakteristisch ist, wieder die Bezeichnung Ω ein, so kann man dies Resultat schreiben

$$(93)\quad \frac{d\,\Omega}{dt} + \frac{\mathfrak{a}}{\mathsf{A}}\,\Omega = -\,\mathsf{P}\,(\Gamma - \mathsf{A})\,\frac{d\,\gamma_3^2}{dt} - \frac{\mathfrak{c}\,\mathsf{A} - \mathfrak{a}\,\Gamma}{\mathsf{A}}\,h\,\gamma_3,$$

oder nach Multiplication mit $e^{\mathfrak{a}\,t/\mathsf{A}}$ auch

$$(94)\quad \frac{d}{dt}\,(\Omega\,e^{\mathfrak{a}\,t/\mathsf{A}}) = -\,\mathsf{P}\,(\Gamma - \mathsf{A})\,e^{\mathfrak{a}\,t/\mathsf{A}}\,\frac{d\,\gamma_3^2}{dt} - \frac{\mathfrak{c}\,\mathsf{A} - \mathfrak{a}\,\Gamma}{\mathsf{A}}\,h\,\gamma_3\,e^{\mathfrak{a}\,t/\mathsf{A}}.$$

Hieraus ergiebt sich zunächst für den *speciellsten Fall dreier gleicher Hauptträgheitsmomente und gleicher Widerstandsmomente um alle drei Hauptträgheitsaxen*, also z. B. für den Fall einer *Kugel*, wo noch $\mathsf{A} = \Gamma$, $\mathfrak{a} = \mathfrak{c}$ ist,

$$(95)\quad \frac{d}{dt}\,(\Omega\,e^{\mathfrak{a}\,t/\mathsf{A}}) = 0, \text{ d. h. } \Omega = C\,e^{-\mathfrak{a}\,t/\mathsf{A}},$$

unter C die Integrationsconstante verstanden. Bei einem solchen Körper klingt also die Function Ω in einer Weise ab, die ganz unabhängig ist von dem Rotationssinn. *Wenn demnach zu irgend einer Zeit der Mittelwert $\bar{\Omega}$ von Ω für eine grosse Zahl von rotirenden geladenen Kugeln gleich Null war, so behält er diesen Wert auch bei, — es entsteht infolge der Dämpfung keine magnetische Wirkung.* —

In anderen Fällen gelangt man zu einfachen Resultaten dann, wenn man sich in Bezug auf die Einwirkung des äusseren Magnetfeldes, also in Bezug auf die Grösse P, auf die Glieder erster Ordnung beschränkt, wie dies der bei Dielektra stets

beobachteten Proportionalität der magnetischen Erregung mit dem äusseren Felde entspricht. Man kann dann z. B. in dem mit P multiplicirten Glied der Formel (93) Eigenschaften von γ_3 benutzen, die *ohne* Magnetfeld stattfinden würden. Bildet man z. B. den räumlichen Mittelwert aller Glieder der Gleichung (93) für ein System von sehr vielen anfänglich regellos bewegten Körpern, so kann man in jenem Glied den Mittelwert von $d\gamma_3^2/dt$ gleich Null setzen; denn bei Vernachlässigung der magnetischen Einwirkung sind bei gleicher Lage der Körper positive und negative Rotationsrichtungen gleich wahrscheinlich.

Bezeichnet man also den räumlichen Mittelwert einer Function φ durch $\overline{\varphi}$, so ergiebt sich aus (93)

$$\mathsf{A}\frac{d\bar{\Omega}}{dt} + \mathfrak{a}\bar{\Omega} = (\mathfrak{a}\Gamma - \mathfrak{c}\mathsf{A})\overline{h\gamma_3}. \tag{96}$$

Bildet man ferner aus dem System (91) nach p. 136 die Gleichung der lebendigen Kraft, so lautet dieselbe

$$\frac{d}{dt}\tfrac{1}{2}(\mathsf{A}(f^2+g^2)+\Gamma h^2) = -(\mathfrak{a}(f^2+g^2)+\mathfrak{c}h^2). \tag{97}$$

Sie zeigt, dass die lebendige Kraft in denjenigen Fällen nicht notwendig allmählich verschwindet, wo eine der beiden Widerstandsconstanten $\mathfrak{a}$ oder $\mathfrak{c}$ verschwindend klein ist. In diesen speciellen Fällen nähert sich die Bewegung des rotirenden Körpers einem *stationären* Zustande, in dem nur eine *widerstandsfreie* Rotation noch andauert, und in dem $\overline{d\gamma_3^2/dt}$ streng verschwindet, die Formel (96) also nicht nur angenäherte Geltung besitzt.

Ist z. B. $\mathfrak{a} = 0$, so tritt der stationäre Zustand mit verschwindendem h bei einem von Null verschiedenen $f^2 + g^2$ ein; ist $\mathfrak{c} = 0$, so gilt das Umgekehrte.

Der *erste* extreme Fall ($\mathfrak{a} = 0$) ist kaum einfach zu realisiren, er bietet aber doch als einfacher Grenzfall eines im allgemeinen complicirten Problemes eine gewisse Aufklärung. Hier ist für den stationären Zustand $h = 0$, also nach (96) auch der bei $d\bar{\Omega}/dt = 0$ geltende Wert

$$\bar{\Omega} = 0;$$

der Widerstand modificirt somit hier die Feldwirkung des Systemes nicht.

Der *zweite* extreme Fall ($c = 0$) würde z. B. näherungsweise bei einem Körper von der Form einer dünnen Kreisscheibe eintreten, der sich in einer reibungslosen Flüssigkeit bewegt. In ihm gilt die Gleichung (77), es ist also mit h zugleich γ_3 zeitlich constant, und aus Gleichung (96) folgt hier *für den stationären Zustand* ($d\bar{\Omega}/dt = 0$) unmittelbar

$$\bar{\Omega} = \Gamma \overline{h\gamma_3}. \tag{98}$$

Da für den stationären Zustand $f^2 + g^2$ und somit f und g einzeln verschwinden, so ist in diesem Fall nach den beiden ersten Formeln (91) — wenn nicht h ebenfalls verschwindet — gleichzeitig γ_1 und γ_2 gleich Null, γ_3 gleich $\pm$ Eins; die ausgezeichnete C-Axe fällt also in die Richtung der Kraftlinien des äusseren Feldes, und die Ueberlegung der Stabilitätsverhältnisse ergiebt, dass $h\gamma_3 > 0$, die C-Axe also bei *positivem* h der Feldstärke R *parallel* gerichtet sein muss.

Gilt γ_3 und h für den stationären, γ_3^0 und h^0 für den Anfangszustand, so folgt aus (77)

$$h = h^0 - \mathsf{P}(\gamma_3 - \gamma_3^0), \tag{99}$$

es kann also das Vorzeichen von h infolge der Feldwirkung *umgekehrt* werden. Hierauf beruht eine erhebliche Complication der Verhältnisse, die eine rechnerische Verfolgung der Vorgänge erschwert. Jedenfalls kann man schreiben, wenn man mit $|\varphi|$ den absoluten Wert einer Function φ bezeichnet, $\overline{h\gamma_3} = |h|$, also

$$\bar{\Omega} = +\Gamma |h|. \tag{100}$$

Hieraus ergiebt sich die von den angenommenen rotirenden Körpern im Mittel ausgehende magnetische Kraft parallel den Kraftlinien des äusseren Feldes gemäss (8) zu

$$(\bar{Z}_1) = +\frac{\varepsilon \Gamma |h|}{\omega E_0^2}; \tag{101}$$

die Volumeneinheit eines ζ derartiger Körperchen enthaltenden Medium besitzt also das magnetische Moment

$$\mu = +\frac{\varepsilon \zeta \Gamma |h|}{2\omega}, \tag{102}$$

und *die Erregung ist stets paramagnetisch.*

Die Verhältnisse werden einfach, wenn die anfänglichen Geschwindigkeiten h^0 sämtlich (oder doch in allergrösster Zahl)

einen Betrag besitzen, dessen absoluter Wert grösser als $2P$ ist. Legt man dann die positive C-Axe so, dass $h^0 > 0$ ist, so ist h für alle Körper positiv, $\gamma_3 = +1$, dazu bei antänglich ungeordneter Bewegung $\bar{\gamma}_3^0 = 0$, also $|h| = h^0 - P$ und wegen $P = \varepsilon R/2\varrho\omega$

$$\mu = \frac{\varepsilon \zeta \Gamma}{2\omega}\left(h^0 - \frac{\varepsilon R}{2\varrho\omega}\right). \tag{103}$$

Die im Vorstehenden erhaltenen Resultate zeigen mancherlei Ueberraschendes. Da der schliessliche Wert von γ_3 gleich ± 1 ist, so wird durch das Magnetfeld in dem betrachteten Fall jedes Körperchen mit seiner ausgezeichneten Axe schliesslich den Kraftlinien parallel gerichtet; eine blosse Ablenkung aus der ursprünglichen Lage von einer durch das äussere Feld bestimmten Grösse, wie sie die ältere Theorie voraussetzt, findet nicht statt. Hiermit hängt zusammen, dass das äquivalente mittlere Moment $\bar{\mu}$ einen beträchtlichen Teil enthält, der von der Stärke des wirkenden Magnetfeldes ganz unabhängig ist und übrig bleibt, wenn das äussere Feld beliebig klein wird. Ist das äussere Feld streng gleich Null, so ist aber μ trotzdem gleichfalls Null, weil in diesem Fall die Gleichungen (91) gar nicht auf $\gamma_1 = 0$, $\gamma_2 = 0$, $\gamma_3 = \pm 1$ führen, eine Orientirung der Körperchen also überhaupt nicht eintritt. Neben diesem von R unabhängigen Teil, der einer *para*magnetischen Erregung entspricht, enthält die Formel (103) für μ einen zweiten mit R proportionalem, der *Dia*magnetismus darstellt und gemäss der Formel

$$h = h^0 - P(1 - \gamma_0^3)$$

davon herrührt, dass das Magnetfeld während der Ausrichtung der Körperchen die anfängliche Rotationsgeschwindigkeit *verringert*.

Die anscheinende Unstetigkeit, die bei dem Uebergang von unendlich kleinen zu streng verschwindenden Feldstärken R eintritt, verschwindet durch die Ueberlegung, dass sich unsere Formeln auf den *stationären* Zustand beziehen, der um so später merklich vollkommen eintritt, je kleiner R ist, bei verschwindendem R erst nach unendlich langer Zeit, also niemals.

Hierauf beruht, dass ein System von Körperchen der betrachteten Art eine Gesamterregung zeigen kann, die *keinen* von R unabhängigen Anteil enthält, wenn durch regellos ver-

teilte Stösse die schon fortgeschrittene Ausrichtung der Körperchen immer wieder aufgehoben wird. Da bei gleichen mittleren Zeiträumen T zwischen zwei Stössen die Ausrichtung um so weiter fortgeschritten ist, je grösser die wirkende Feldstärke ist, so wird das mittlere erzeugte Moment (in einer complicirten Weise) mit der Feldstärke wachsen. Verkürzung der Zeitdauer T (etwa durch Temperatursteigerung) wird die gleichen Feldern R entsprechenden Erregungen *herabsetzen*.

Wir können die für die behandelten speciellen Fälle erhaltenen Resultate folgendermaassen zusammenfassen.

Ein System homogener und homogen geladener Rotationskörperchen, die nicht um die ausgezeichnete Axe, wohl aber um die dazu normalen Richtungen Widerstandsmomente erfahren, wird durch ein constantes äusseres Feld paramagnetisch mit dem durch (102) gegebenen mittleren Moment erregt; wirkt umgekehrt ein Widerstandsmoment nur um die ausgezeichnete Axe, so findet eine magnetische Erregung nicht statt.

In dem allgemeinen Falle, dass keines der Widerstandsmomente verschwindet, geht (analog, wie bei dem p. 140 behandelten speciellen Falle der Kugel) die Bewegung eines rotirenden geladenen Körpers keinem anderen stationären Zustand, als dem der *Ruhe* entgegen. Ein constanter endlicher Mittelwert der Energie kann hier nur durch fortwährend erneute Bewegungsantriebe erhalten werden. Finden die letzteren völlig regellos statt, so kommt die Frage nach der magnetischen Wirkung eines Systemes von derartigen Körpern darauf hinaus, ob der mittlere Wert $\bar{\Omega}$, von einem Anfangswert Null ausgehend, während des Abklingens der Bewegung positiv oder negativ ist. Dabei gilt für $\bar{\Omega}$ die aus (96) folgende (angenäherte) Formel:

$$\frac{d\,\bar{\Omega}\,e^{at/A}}{dt} = \frac{a\Gamma - cA}{A}\,\overline{h\gamma_3}\,e^{at/A}$$

oder

$$\bar{\Omega} = \frac{a\Gamma - cA}{A}\,e^{-at/A}\int_0 \overline{h\gamma_3}\,e^{at/A}\,dt.$$

Die allgemeine Behandlung des Problemes dürfte Schwierigkeiten bieten. In dem Falle, dass das Widerstandsmoment um die ausgezeichnete C-Axe klein gegen das um die dazu

normalen Richtungen, und somit c klein gegen a ist, kann man nach dem Vorigen mit einiger Wahrscheinlichkeit den Verlauf von $\overline{h\gamma_3}$ dahin erschliessen, dass diese Grösse anfangs wachsen und darauf sich der Null nähern wird; $\bar{\Omega}$ würde sich dann also analog verhalten, die Erregung des Systems würde sich im allgemeinen paramagnetisch erweisen, nur bei besonders grossem A/Γ würde Diamagnetismus eintreten.

Wir haben im Vorstehenden im Anschluss an die Gleichungen der Optik auf die geladenen Teilchen der ponderabeln Körper (Elektronen im allgemeineren Sinne) Widerstandsmomente als wirksam eingeführt, welche lineäre Functionen der Rotationsgeschwindigkeiten sind und sich durch die Vorstellung einer Bewegung in einem widerstehenden Mittel deuten lassen. Nach neueren Vorstellungen beruht indessen jedenfalls ein Teil der Dämpfung jeder Elektronenbewegung auf der Aussendung von Energie vermittelst der veranlassten elektromagnetischem Wellen.

Es ist bemerkenswert, dass, wenn man bei den betrachteten rotirenden geladenen Körperchen die *gesamte* Dämpfung auf Ausstrahlung zurückführt, dann für Rotationskörper angenähert der als zweiter behandelte extreme Fall ($c = 0$) resultirt; denn ein mit constanter Geschwindigkeit um seine Axe rotirender geladener Rotationskörper sendet *überhaupt* keine elektromagnetischen Wellen aus, und bei *langsam veränderlicher* Geschwindigkeit jedenfalls nur solche von äusserst kleiner Energie. In diesem Fall liefert also die neuere Auffassung ein nahes Analogon zu den widerstandslosen Molecularströmen der älteren Theorie, und hier würden die Formeln (100)—(103), die eine *para*magnetische Erregung ausdrücken, eine wesentliche Bedeutung gewinnen.

Ob es zur quantitativen Ableitung der beobachtbaren Vorgänge der Magnetisirung genügt, den in der neueren theoretischen Optik benutzten negativen Elektronen neben der fortschreitenden Bewegung auch Rotationen von vergleichbarer lebendiger Kraft beizulegen, oder ob man auf die positiv geladenen Atome der ponderabeln Materie zurückgreifen muss, ist gegenwärtig wohl noch nicht zu entscheiden. Hier war die Aufgabe nur, die allgemeinen Gesetzmässigkeiten klarzustellen.

Schluss.

Das Ergebnis der Untersuchung lässt sich dahin zusammenfassen, dass die Elektronenhypothese in der gegenwärtigen Gestalt, sofern man nur die regelmässigen *Umlaufs*bewegungen der Elektronen unter der Wirkung quasielastischer Kräfte in Betracht zieht, somit Widerstände, und demgemäss Bewegungsantriebe, wie auch jede andere Art von Störungen ausschliesst, sich also der alten Hypothese der Molecularströme nach Möglichkeit nähert, bei Einwirkung eines Magnetfeldes magnetische Erregungen überhaupt nicht ergiebt; dass sie aber sowohl para- wie diamagnetische Wirkungen liefert, wenn man immer wiederkehrende regellos verteilte Bewegungsantriebe, wie solche bei Widerständen schon zur Compensation des Energieverlustes nötig sind, als stattfindend annimmt. Weiter giebt die Annahme *rotirender* geladener Massen, die keinen Widerständen unterliegen, in einem Magnetfelde nur Diamagnetismus, lässt aber bei einwirkenden Widerständen und Bewegungsantrieben sowohl Para- wie Diamagnetismus zu.

Göttingen, November 1901.

(Eingegangen 13. Mai 1902.)

6. *Zur Theorie des Wehneltunterbrechers; von Eugen Klupathy.*

(Vorgelegt der ungarischen Akademie der Wissenschaften (III. Classe) in der Sitzung am 26. Mai 1902.)

Zur Erkärung des Wehneltunterbrechers ist heute beinahe allgemein jene thermomechanische Auffassung angenommen, welche ausführlich von H. Th. Simon[1]) entwickelt wurde und laut deren der durch den Unterbrecher geleitete Strom die die positive Drahtelektrode umfassende dünne Schicht des Elekrolyten wegen der dort sich entwickelnden grossen Joulewärme plötzlich zur Verdampfung bringt und dadurch den Strom zwischen Drahtelektrode und Elektrolyt unterbricht. Im Momente der Unterbrechung entsteht in der Leitung ein Selbstinductionsfunke, welcher die Dampfschicht von dem Drahte durch die mechanische Wirkung der Explosion entfernt, infolge dessen kommt dieselbe wieder in Berührung mit dem Elektrolyten, und so wiederholt sich weiterhin die Schliessung und Unterbrechung des Stromes. Th. Simon hat ursprünglich das Entfernen der isolirenden Dampfschicht durch die nach der Unterbrechung des Stromes entstandene Abkühlung bez. Condensation erklärt, jedoch nach den Experimenten E. Ruhmer's[2]) ist es klar, dass jenes der Selbstinductionsfunke hervorbringt. (Einen neueren Beweis desselben werde ich später bei der Beschreibung der Condensatorversuche geben.) Die Untersuchungen Simon's, Ruhmer's und anderer haben dieser Erklärung einen genügenden qualitativen Beweis gegeben, besonders bei der Erwärmung des Elekrolyten und bei der Veränderung des Druckes.

Nur das polarische Verhalten des Unterbrechers kann diese Theorie nicht erklären. Es ist Thatsache, dass wenn die Drahtelektrode Kathode ist, so ist die Wirkung des Unterbrechers eine ganz andere, wie wenn sie Anode ist. Im

1) H. Th. Simon, Wied. Ann. 68. p. 278. 1899.
2) E. Ruhmer, Elekrotechn. Zeitschr. 20. p. 456. 1899.

Falle der Kathode sind die Unterbrechungen unregelmässig, die Funken des in die Leitung eingeschalteten Ruhmkorff-Apparates sind sehr klein und die Kathode schmilzt leicht ab. Simon kann diese Polarität nicht erklären und weist nur dahin, dass der Grund dieser Erscheinung eine specielle und unbekannte Wirkung des an der Kathode ausgeschiedenen Wasserstoffs sein kann. Da im Falle der Kathode im Unterbrecher *scheinbar* auch schon bei schwächerem Strome Unterbrechungen stattfinden, schliesst auch Walter[1]), dass die an der Kathode abgeschiedenen zwei Volumeneinheiten Wasserstoff-Gasschicht, vereinigt mit dem Wasserdampfe, den Strom eher unterbrechen, bevor er seine volle Stärke erreicht.

Gleich nach der ersten Mitteilung Wehnelt's habe ich die Einwirkung eines eingeschalteten Condensators auf die Function des Unterbrechers untersucht[2]) und abweichend von Wehnelt[3]) gefunden, dass bei kleinen Drahtelektroden die parallele Schaltung des Condensators die Frequenz erhöht und die Stromstärke vermindert. Wehnelt fand, dass die Frequenz stets vermindert wurde. Damals habe ich wegen Mangel an Stromquelle meine Versuche unterlassen müssen, jetzt aber, da diese mir zur Verfügung steht, wieder fortgesetzt.

In erster Linie habe ich meine Aufmerksamkeit darauf gelenkt, ob die Erscheinungen im Unterbrecher bei Anode und Kathode wesentlich gleich sind, wie es die Erklärung Simon's erfordert.

Infolge dessen habe ich untersucht, was für einen Einfluss die Einschaltung des Condensators auf den Unterbrecher in beiden Fällen ausübt, nämlich wenn die Drahtelektrode Anode oder Kathode ist.

Die Wirkung des Condensators, wenn die Spitze Anode ist. Der Unterbrecher war in die primäre Spule eines Kohl'schen 20 cm-Inductors geschaltet (Fig. 1), als Stromquelle diente die städtische centrale Leitung (110 Volt). In den secundären Kreis war eine Funkenstrecke von 4 cm Länge eingeschaltet. Im Falle dünner (0,58—0,73 mm dicken und 5—6 mm langen)

1) B. Walter u. A. Voller, Wied. Ann. **68**. p. 548. 1899.
2) E. Klupathy, Math. és Physikai lapok p. 191. 1899.
3) A. Wehnelt, Wied. Ann. **68**. p. 233. 1899.

den habe ich dasselbe Resultat erzielt, wie bei meinen en Versuchen, dass bei der parallelen Schaltung des Consators die Stromstärke sinkt, die Zahl der Unterbrechungen r wächst und die Lichterscheinung an der Anode sich mindert. Die in die Leig des Condensators geschal- Glühlampe von 56 Volt 16 Kerzenstärke leuchtet ön schon bei 0,5 Mikrof. Stromstärke betrug an em Hitzdraht-Ampèremeter —1 Amp.). Bei Einschaltung grösserer Capacität (2—3 φ) igt der Ton der secundären nken, jedoch löscht der Conisator den Funken leicht aus l im Unterbrecher tritt der enannte „Stromumschlag“[1]) Das ist leicht begreiflich: der Condensator wirkt gerade so bei dem gewöhnlichen Foucaultunterbrecher, er absorbirt Selbstinductionsfunken und so hält die Dampfschicht den om unterbrochen. Dies bestätigt auch die Erscheinung, s bei der Einschaltung des Condensators das am Drahte auftende Licht schwächer wird. *Auch diese Thatsache beweist, s das Schliessen des Stromes nicht durch Condensation, sondern rch die mechanische Wirkung des Selbstinductionsfunkens hervorracht wird.*

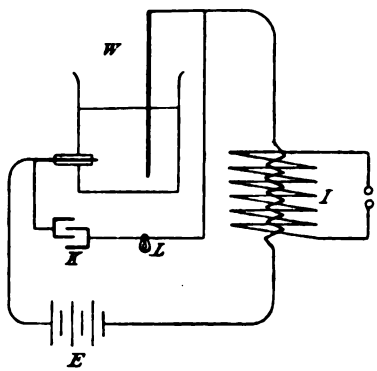


Fig. 1.

Wenn ich aber in dieselbe Leitung einen Unterbrecher t einer Anode von 1 mm Dicke schaltete, so war der Ton s Funkens nach Einschaltung des Condensators tiefer gerden und das Auslöschen des Unterbrechers durch den ndensator geschah viel eher. Dies entspricht Hrn. ehnelt's Erfahrung, er benutzte auch eine Anode von 1 mm cke. Diese Aenderung der Wirkung des Condensators habe auch dann bemerkt, als ich bei demselben Unterbrecher Selbstinduction der Leitung änderte. Zu diesem Zwecke be ich zu dem Ruhmkorff'schen Apparat noch eine Spule ein-

1) K. R. Koch u. Wüllner, Wied. Ann. 45. p. 475. 759. 1892.

geschaltet, deren Selbstinduction durch Einlegen verschiedener Eisendrähte sich veränderte. Bei Steigerung der Selbstinduction wächst bis zu einer gewissen Grenze die Frequenz, danach kehrt die Wirkung um, der Ton wird tiefer.

Es liegt der Gedanke nahe, dass — wie es Walter bei dem gewöhnlichen Unterbrecher bewiesen hat — auch hier bei der Aenderung der Capacität des Condensators eine solche Umkehrung zu erreichen wäre. Jedoch ist dies mit den mir zur Verfügung stehenden Capacitäten nicht gelungen. Da in dem Ruhmkorff'schen Apparat die sekundäre Funkenlänge allgemein kleiner wird bei Benutzung des Condensators, die Frequenz aber steigt, ist anzunehmen, dass der Condensator die Zeitdauer des Schliessungsstromes dadurch vermindert, dass die Elektricitätsmenge des Selbstinductionsfunkens sich durch den Unterbrecher entladet. Die Erklärung dieser Frage beansprucht besondere Messungen, mit deren Ausführung ich mich jetzt nicht beschäftigen kann, ist aber auch vorläufig für mein Ziel von minderer Bedeutung.

Die Wirkung des Condensators, wenn die Spitze Kathode ist, ist vom vorigen ganz abweichend. Die Lichterscheinung wird meistens gestärkt, der Ton des Unterbrechers wird zischend und die hellen Funken, welche ohne Condensator oft nur an einzelnen Stellen der Kathode erscheinen, umfassen die ganze Oberfläche derselben. Bis $3\,\varphi$ habe ich in der Tonhöhe des Unterbrechers keine Veränderung wahrgenommen; die Auslöschung erfolgt nicht, und die Glühlampe in der Leitung des Condensators leuchtet nicht. Dieses, von der früheren gänzlich abweichende Verhalten weist darauf hin, dass im Falle der Kathode die in dem Unterbrecher auftretende Erscheinung auch wesentlich verschieden ist von der bei der Anode; wenn wir nun die Erklärung Simon's annehmen, müssen die zwei Erscheinungen wesentlich gleich sein, es muss ja doch die durch den Strom in dem Elektrolyten erzeugte Joulewärme in der Umgebung der Anode und Kathode gleich sein. Infolge dieser Abweichungen habe ich die Erklärung Simon's eingehend untersucht, besonders von jenem Standpunkte, *ob die Joulewärme des Stromes thatsächlich im Wehneltunterbrecher die Verdampfung des Elektrolyten während der Dauer der Stromschliessung bewirken kann?*

Hr. Simon setzt voraus, dass zu diesem Zwecke die Joulewärme genügend wäre und stützt sich auf Richarz'[1]) Experimente und Rechnungen. Dieser Forscher fand, dass in der Nähe von 0,1, 0,35 und 0,08 mm dicken, 10 mm langen Drähten 1 Ampère Strom in 1 Sec. die Schwefelsäurelösung bis zum Siedepunkte erwärmen kann. Simon fügt aber zu, dass beim Wehneltunterbrecher der grösste Teil des Widerstandes am Ende der Drahtelektrode — an der Spitze — sich entwickelt und daher dort die Wärme noch grösser sein mag. Wenn wir aber die Angaben von Richarz und Simon's Daten für den Wehneltunterbrecher vergleichen, so zeigt sich, *dass die Joulewärme zur Verdampfung der Flüssigkeit ungenügend ist.*

Richarz hat die Erwärmung eines in einem cylindrischen Ringe befindlichen, einen cylindrischen Draht umfassenden Elektrolyten ausgerechnet in jenem Falle, wenn der Strom in radialer Richtung durch den Cylinder fliesst, und hat dadurch die Wirkung der Spitze ausser acht gelassen. Er fand, dass 1 Amp. in 1 Sec. in 50 proc. Schwefelsäurelösung

$$\vartheta = 2{,}78 \frac{\log \text{nat} \frac{b}{a}}{b^2 - a^2} {}^0\text{C}.$$

Erwärmung hervorbringt, wenn a der Radius des Drahtquerschnittes, $b - a$ die Dicke der Elektrolytschicht, und 10 mm die Drahtlänge war. Daraus folgt, dass an der Oberfläche des Drahtes die Erwärmung einer unendlich dünnen Schicht ($b = a$)

$$\vartheta_0 = \frac{1{,}39}{a^2}$$

beträgt.

Bei den Untersuchungen von Richarz war $a = 0{,}04$ mm und so $\vartheta_0 = 870\,^0\text{C}.$; dies ist natürlich in diesem Falle genügend zur Verdampfung der unendlich dünnen Schicht.

Aus den Experimenten Simon's sehen wir, dass ein Unterbrecher mit 5 mm langem und 1 mm dickem Drahte und 9 Amp. effectivem Strom im Durchschnitt mit 4.10^{-3} Perioden gearbeitet hat; bei einem Drahte von solcher Dimension würde 1 Amp. in 1 Sec. an der Oberfläche nach

1) F. Richarz, Wied. Ann. **39.** p. 83. 1890.

Richarz' Formel nur 22,4° Erwärmung hervorrufen, 9 Amp. bei 4.10^{-8} Sec. Schliessungsdauer aber nur 7,25° Temperaturerhöhung hervorbringen. Das ist keineswegs genügend zur Verdampfung der Schwefelsäureschicht, auch wenn an der Drahtelektrode — an deren Spitze — eine grössere Erwärmung entstehen würde, wie es Th. Simon voraussetzt.

Unterbrecher ohne Spitze.

Zur Entscheidung dieser Frage habe ich einen solchen Unterbrecher zusammengestellt, in welchem keine Spitze vorhanden war und die Erwärmung des Elektrolyten in der vorher erwähnten Weise berechenbar ist, abgesehen natürlich von den Verlusten durch Leitung, Convection etc., sodass der ausgerechnete Wert das Maximum der Erwärmung giebt.

Bei dem zu diesem Zwecke benutzten Unterbrecher „ohne Spitze" ist der gerade Platindraht in zwei L-förmig gebogene Glasröhren eingeschmolzen oder in einem Speckstein-Einloch-Gasbrenner mittels Kautschuk befestigt (Fig. 2). Zur Einführung des Stromes dienten Quecksilber und Kupferdrähte. In diesem Unterbrecher können wir auch den Einfluss der Erwärmung der Elektrode untersuchen. Wird die Elektrode durch einen äusseren Strom erwärmt, so zeigt sich, *dass die Erwärmung der Elektrode die Frequenz steigert*, weil sie jene Zeitdauer vermindert, welche notwendig ist, dass der Elektrolyt verdampfe. Auch dies beweist, dass hier allein nur die Wärme diese Unterbrechung hervorbringt. Zur Entscheidung des Einflusses der Spitze habe ich in das Gefäss des Unterbrechers zwei Elektroden von gleicher Dimension gestellt — die eine ohne Spitze, die andere mit Spitze. Mit einem Umschalter im Stromkreise diente bald die eine, bald die andere als Anode im Unterbrecher. Bei der Umschaltung veränderte sich weder die Stromstärke noch die Frequenz, woraus folgt, *dass der Einfluss der Spitze der Elektrode auf die Function des Unterbrechers unwesentlich ist. Daraus folgt, dass die Joulewärme, welche sich in der die Drahtelektrode umfassenden dünnen Flüssigkeitsschicht entwickelt, nicht*

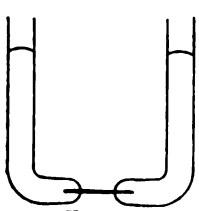


Fig. 2.

nügend ist zur Erklärung des Wehneltunterbrechers. Wenn ir die Erwärmung in einem solchen Unterbrecher ohne pitze in der Nähe der Drahtelektrode befindlichen $(b - a)$ icken Elektrolytschicht berechnen, finden wir:

$$\vartheta = \frac{0{,}24 \cdot \omega \cdot i^2 t}{\pi (b^2 - a^2) h s \cdot c},$$

o der Widerstand der Elektrolytschicht

$$w = k \frac{\ln \frac{b}{a}}{2 \pi h},$$

aher

1) $$\vartheta = \frac{0{,}24\, k}{2 \pi^2 h^2 s\, c} \cdot \frac{\ln \frac{b}{a}}{b^2 - a^2} i^2 t,$$

o k der specifische Widerstand ($\Omega\ \mathrm{cm}^{-1}$) des Elektrolyten, die Länge der Drahtelektrode (cm), a der Radius des Querchnittes (cm), s die Dichte des Elektrolyten, c die specifische Wärme, i die Stromstärke (Amp.), t die Zeit (Sec.) bedeutet.

Für die Erwärmung der an der Oberfläche der Elektrode efindlichen unendlich dünnen Flüssigkeitsschicht ($b = a$) hat an:

2) $$\vartheta_0 = \frac{0{,}24\, k}{2 \pi^2 h^2 s \cdot c} \cdot \frac{1}{2 a^2} i^2 t.$$

Aus diesen zwei Formeln folgt z. B. bei einem 1 mm dicken nd 5 mm langen Platindraht in 10 proc. Schwefelsäurelösung $s = 1{,}07$, $c = 0{,}9$, $k = 2{,}6$) für die Erwärmung einer $^1/_{10}$ und $^1/_{1000}$ mm dicken Schicht bei $i = 1$ Amp., $t = 1$ Sec.

$$\vartheta_{0,1} = 21{,}8^0\ \mathrm{C.}, \quad \vartheta_{0,001} = 26{,}2^0\ \mathrm{C.} \quad \text{und} \quad \vartheta_0 = 26{,}3^0\ \mathrm{C.}$$

Wenn nun die Periode des Unterbrechers $T = 4 \cdot 10^{-3}$ ist nd die Stromstärke 9 Amp., so ist die Erwärmung während er Dauer einer Schliessung allerdings kleiner als

$$\vartheta'_{0,1} = 7{,}06, \quad \vartheta'_{0,001} = 8{,}48, \quad \vartheta'_0 = 8{,}52.$$

Die Joulewärme genügt daher nicht einmal zur Erwärmung is zum Siedepunkte, desto weniger zur Verdampfung der lüssigkeit. Es ist zu beachten, dass die hier in Betracht enommene Stromstärke die am Glühdrahtampèremeter ge-

messene effective Stromstärke ist, also der Wert des Stromintegrals für die Dauer der Oeffnung und Schliessung

$$i_1 = \sqrt{\frac{1}{T}\int_0^{T_1} i^2\,dt},$$

sodass wir den Mittelwert des Schliessungsstromes etwas grösser, vielleicht 10—11 Amp. rechnen müssen, jedoch ändert sich dadurch das Resultat nicht wesentlich, weil laut allen Experimenten die Zeitdauer der Schliessung viel grösser ist, als die der Unterbrechung. Die früher erwähnte Thatsache, dass die Erwärmung der Elektrode die Frequenz steigert und die Stromstärke vermindert, beweist neuerdings, dass für die Anode die Verdampfungstheorie richtig ist; es ist nur noch eine andere Wärmequelle zu suchen, denn die Joulewärme genügt dazu nicht.

Diese Thatsache, combinirend mit den polaren Eigenschaften, d. h. dass die Erscheinungen bei Kathode und Anode wesentlich verschieden sind, *zu erklären, suchte ich die Wärmequelle, welche zur Hervorbringung der Erscheinungen notwendig ist, in der Peltierwärme.* Es ist nun die Frage, ob die Peltierwirkung solch eine grosse Erwärmung hervorbringen kann.

Bouty[1]), Jahn[2]) und Gill[3]) haben experimentell die Existenz des Peltiereffectes an der Trennungsfläche der Metalle und Elektrolyte bewiesen. Die Messungen von Bouty und Gill haben zu beinahe gleichen Resultaten geführt und zeigen, dass in den meisten Fällen die Kathode sich abkühlt und die Anode sich erwärmt. Da aber an den Trennungsflächen der Metalle die Grösse der Peltierwirkung unabhängig ist von der Grösse derselben, ist es auch höchstwahrscheinlich der Fall bei den Metallen des Elektrolyten, und so ist es natürlich, *dass bei Elektroden mit kleiner Oberfläche die Erwärmung und Abkühlung gross sein kann.* Daraus folgt auch, dass man die durch die Peltierwirkung hervorgebrachte Tem-

1) E. Bouty, Compt. rend. **89.** p. 146. 1877; **90.** p. 987. 1880; **92.** p. 868. 1881.

2) Jahn, Wied. Ann. **34.** p. 755. 1888.

3) J. Gill, Wied. Ann. **40.** p. 115. 1890.

peraturänderung auf Elektroden von kleiner Oberfläche zu messen hat.

Die Grösse der Peltierwirkung im Falle von Platin und Schwefelsäurelösung oder Kupfer und Kupfersulfat ist absolut noch nicht bestimmt, aber nach den Daten von Bouty und Gill[1]) können wir für Kupfer und Kupfersulfat als kleinsten Wert beiläufig 150 g-Cal. annehmen bei 1 Amp. pro Stunde, sodass auf 1 Amp. pro Sec. gleich 0,042 g-Cal. und bei 9 Amp. und $4 . 10^{-3}$ Sec. $36 . 10^{-3} . 0{,}042 = \mathbf{1{,}5 . 10^{-3}}$ **g-Cal.** die erzeugte Wärme an der Anode und gerade soviel die absorbirte an der Kathode wäre. Diese Wärmemenge würde um die Anode eine $^1/_{1000}$ mm dicke Schicht, deren Inhalt $1{,}6 . 10^{-5}$ cm³ beträgt, mit 100° C. aufwärmen, wenn wir die Erwärmung des Drahtes vernachlässigen, denn:

$$\vartheta = \frac{1{,}5 . 10^{-3}}{1{,}6 . 10^{-5} . 0{,}9 . 1{,}07} = 100^0.$$

Derselbe Strom entwickelt in derselben Zeit in dieser $^1/_{1000}$ mm dicken Schicht $81 \times 4 . 10^{-3} . w$ g-Cal. Joulewärme, welche ($q_{0{,}001} = 0{,}00013$ g-Cal.), wie wir früher gesehen haben, nur 8,48° C. Temperaturerhöhung verursacht. An der Trennungsfläche des Platins in Schwefelsäurelösung ist nach Gill die Peltierwirkung mehr als zweimal so gross, sodass doch die Erwärmung mehr als 200° C. betragen würde. *Aus diesen Daten ist es klar, dass die Peltierwärme an einer kleinen Elektrode eine solche Erwärmung hervorbringt, welche zur Erklärung des Wehneltunterbrechers genügend ist.* Und zwar je kleiner die Oberfläche der Elektrode, desto mehr tritt die Peltierwärme hervor, weil einerseits die auf die Flächeneinheit entfallende Wärmeentwickelung sich vermehrt, anderseits dementsprechend der Strom schwächer wird; die Joulewärme ändert sich aber proportional mit dem Quadrate der Intensität, die Peltierwärme jedoch nur mit der ersten Potenz. Ausserdem zeigen die Experimente Gill's[2]), dass eben für die Trennungsfläche der Platin-Schwefelsäurelösung und Kupfer-Kupfersulfatlösung die Peltierwirkung gerade im Momente der Schliessung mit grösserer Intensität auftritt, und nicht propor-

1) G. Wiedemann, Elektricität, 2. p. 343. 1899.
2) J. Gill, Wied. Ann. 40. p. 129. 1890.

tional mit der Zeit wächst, sodass bei so kurze Zeit dauernden ($4 . 10^{-3}$ Sec.) Stromschliessungen, welche beim Wehneltunterbrecher vorkommen, die Peltierwirkung verhältnismässig noch grösser sein wird. Obzwar die Versuche Bouty's und Gill's ohne Zweifel die Peltierwirkung an der Trennungsfläche der primären und secundären Leiter bewiesen haben, so wollte ich mich doch unmittelbar überzeugen, ob diese an den Elektroden des Wehneltunterbrechers beweisbar ist.

Zu diesem Zweck habe ich einstweilen einen solchen Unterbrecher ohne Spitze benutzt, in welchem zur Drahtelektrode in der Glasröhre ein Eisendraht angelötet war, und deshalb diente er als eine Contactfläche eines Thermoelementes; ausserhalb des Unterbrechers war in ein anderes Gefäss wieder ein Pt/Fe-Drahtpaar eingesetzt, und mit dem früheren verbunden gab es ein Thermoelement. Das Ganze konnte in einen Hartmann-Braun'schen, sehr empfindlichen Zeigergalvanometer mit kleinem Widerstand eingeschaltet werden (Fig. 3).

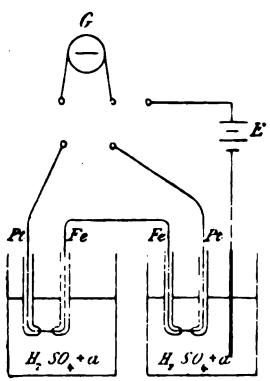


Fig. 3.

Dass ich allen Zweifel vermeide, bin ich so verfahren, dass, während ich durch den Wehneltunterbrecher einen Strom führte, die Leitung des Thermoelementes mit dem Galvanometer nicht verbunden war und habe es nur einen Moment nach der Oeffnung des Hauptstromes mit jenem verbunden. Auch so zeigte das Galvanometer grosse (4—5 Striche) Ausschläge und zwar an der Scheidefläche Pt/H_2SO_4 und $Cu/CuSO_4$ in der Richtung der Abkühlung der Kathode und Erwärmung der Anode. Zur Controle habe ich auch $Ag/AgNO_3$ untersucht und den Daten Bouty's und Gill's entsprechend die Erwärmung der Kathode und Abkühlung der Anode gefunden. Besonders gut gelingt die Abkühlung der Kathode an der Platinelektrode zu zeigen, wenn wir eine so kleine Spannung wählen, dass um den Draht keine Lichterscheinung auftritt, weil man sonst nur die Differenz zwischen der Erwärmung der Anode und Kathode constatiren kann. Es gelingt auch

ese Peltierwirkung so zu zeigen, wenn wir statt zwei thermo-
ementartig verbundenen Unterbrechern „ohne Spitze" zwei
s Bolometer dienende, aus sehr feinem Platindraht bestehende
nterbrecher „ohne Spitze" benutzen. Von diesen Messungen
ill ich derzeit nicht ausführlicher sprechen, ich erwähne es
ır, weil bei den elektrocapillaren Erscheinungen diese Er-
ärmungen und Abkühlungen, welche wegen der Peltier- und
oulewirkung an den Quecksilberelektroden von kleiner Ober-
iche auftreten, auch in Betracht zu nehmen sind und zur Er-
ärung des absteigenden Astes der Oberflächenspannungscurve
itragen und jene Abweichungen erklären können, welche
ischen den Daten bemerkbar sind, welche an grossen und
einen Quecksilberflächen beobachtet wurden.

Durch das bisher Gesagte finde ich es als bewiesen, dass der Hervorbringung der Erscheinungen im Wehneltunterbrecher die Hauptrolle der Peltierwirkung zukommt. Wenn e Drahtelektrode eine Anode ist, addiren sich die Joule- id Peltierwärme und bringen regelmässig sich wiederholende nterbrechungen hervor; ist dagegen die Drahtelektrode eine athode, so können wegen der Peltierabkühlung solche Unterechungen nur bei sehr starkem Strome vorkommen; jedoch tt früher eine andere Erscheinung auf, welche den Einuck macht, als wenn da auch dieselben Unterbrechungen rkämen wie im Falle der Anode. Diese Erscheinung beeht darin, dass zwischen der kälteren Kathode und der ärmeren Anodeflüssigkeit durch die während der Elektrolyse grosser Quantität erzeugte Hydrogenschicht ein Voltalichtgen entsteht. Die Entstehung dieses Lichtbogens verursacht, ss die Kathode verhältnismässig leichter verbrennt bez. abhmilzt. Die Ursache davon, dass an der Anode kein Lichtgen entsteht, nur an der Kathode, ist nach meiner Ansicht ejenige, dass das Wasserstoffgas verhältnismässig ein guter iter ist, der Wasserdampf dagegen beinahe isolirt.[1]) An r Anode wird also der Strom durch den Wasserdampf, lcher durch die gemeinsame Wirkung der Joule- und Peltierrme erzeugt wird, fast ganz unterbrochen und die Verbinng zwischen dem positiven Draht und dem Elektrolyt wird

1) A. Winkelmann, „Handbuch d. Physik" III. 1. p. 373.

allein durch die mechanische Kraft des Selbstinductionsfunkens (durch die Explosion des dissociirten Wasserdampfes) wieder hergestellt; daher kommen die regelmässigen Unterbrechungen und die grossen Stromschwankungen. An der Kathode kommt aber keine Wasserdampfschicht zu stande, und so schwächt den Strom nur der Widerstand der ausgeschiedenen sehr dünnen Wasserstoffschicht, gleichzeitig aber, wenn die äussere Spannung eine gewisse Grenze überschritten hat, ist die Möglichkeit vorhanden zum Entstehen des Lichtbogens. Das ist der Grund, warum man bei der Kathode nicht dieselben Erscheinungen bei Einschaltung des Condensators findet, wie wenn die Drahtelektrode eine Anode ist, und dass das Spectrum des Kathodenlichtes ausser des Wasserstoffs auch die Linien der Kathode giebt. (Es wäre interessant, diesen Wasserstoffbogen, wie es Duddel mit dem gewöhnlichen Voltabogen that, durch Einschaltung entsprechender Capacitäten zum Tönen zu bringen.) Diese Auffassung erklärt auch, warum bei dem Lochunterbrecher[1]), bei welchem die Unterbrechungen nicht an der Oberfläche der Elektrode stattfinden, sich keine Polareigenschaft zeigt.

Die Periode der an der Anode entstandenen Unterbrechungen hat Simon mit einer gewissen Annäherung auszurechnen versucht, ausgehend von jener Auffassung, dass die Erwärmung der Flüssigkeit durch die Joulewärme des Stromes hervorgebracht wird. Dies bedingt nun eine Erweiterung.

Diese kann für den Unterbrecher ohne Spitze leicht durchgeführt werden, abgesehen von der Wärmeleitung, Convection und anderen Wärmeverlusten, welche hier in die Formel kaum hineingebracht werden können.

Bezeichnen wir mit T_1 die Zeitdauer des Stromschliessens im Unterbrecher, mit T_2 die der Oeffnung, dann ist die Periode des Unterbrechers

$$T = T_1 + T_2.$$

Während der Dauer des Schliessens ist die Stromstärke in jedem Augenblicke durch die Formel gegeben:

$$i = \frac{E}{r}\left(1 - e^{-\frac{r}{L}t}\right), \tag{3}$$

1) A. Wehnelt, Wied. Ann. 68. p. 233. 1899; H. Th. Simon, Wied. Ann. 68. p. 860. 1899; E. W. Caldwell, Elektr. Rev. New-York 1899.

wo E die elektromotorische Kraft der Batterie, L den Selbstinductionscoefficienten und r den Widerstand der ganzen Leitung bedeutet.

Während der Zeit T_1 ist die Temperaturerhöhung der mit der Elektrode sich berührenden $(b-a)$ dicken, kleinen Elektrolytschicht wegen der Joulewärme (1)

$$\vartheta_j = \frac{0{,}24\,k}{2\pi^2 h^2 s\,.\,c} \cdot \frac{l_n \frac{b}{a}}{b^2 - a^2} \int_0^{T_1} i^2\,dt = A \int_0^{T_1} i^2\,dt,$$

und wegen der Peltierwirkung

$$\vartheta_p = \frac{p}{s\,.\,c\,h\,\pi\,(b^2 - a^2)} \int_0^{T_1} i\,dt = B \int_0^{T_1} i\,dt,$$

wo p der Factor der Peltierwirkung, A und B von den Elektroden und Elektrolyt abhängende Constanten sind.

Die in diesen Ausdrücken vorkommenden Integrale können mit Hülfe der Gleichung (3) ausgerechnet werden, und zwar:

$$\int_0^{T_1} i^2\,dt = \frac{E^2}{r^2} \int_0^{T_1} \left(1 - 2\,e^{-\frac{r}{L}t} + e^{-2\frac{r}{L}t}\right) dt$$

$$= \frac{E^2}{r^2} \left\{ T_1 - \frac{2L}{r}\left(1 - e^{-\frac{r}{L}T_1}\right) + \frac{L}{2r}\left(1 - e^{-\frac{2r}{L}T_1}\right) \right\}.$$

Wenn wir in Betracht ziehen, wie es Simon[1]) gezeigt hat, dass die Zeitconstante des Leiters L/r gewöhnlich sehr klein ist, sodass wir

$$e^{-\frac{r}{L}T_1} \quad \text{und} \quad e^{-2\frac{r}{L}T_1}$$

neben der Einheit vernachlässigen können, so ist

$$(4) \qquad \int_0^{T_1} i^2\,dt = \frac{E^2}{r^2}\left(T_1 - \tfrac{3}{2}\frac{L}{r}\right),$$

1) H. Th. Simon, Wied. Ann. 68. p. 282. 1899.

und auf ähnliche Weise

$$\int_0^{T_1} i\,dt = \frac{E}{r}\left(T_1 - \frac{L}{r}\right). \tag{5}$$

Führen wir die Werte von

$$\int_0^{T_1} i^2\,dt \quad \text{und} \quad \int_0^{T_1} i\,dt$$

in die Ausdrücke ϑ_j und ϑ_p, so bekommen wir die ganze Temperaturänderung der Elektrolytschicht:

$$\vartheta = \vartheta_j + \vartheta_p = A\frac{E^2}{r^2}\left(T_1 - \tfrac{3}{2}\cdot\frac{L}{r}\right) + B\frac{E}{r}\left(T_1 - \frac{L}{r}\right)$$

und daraus die Zeitdauer der Stromschliessung

$$T_1 = \frac{\vartheta}{A\frac{E}{r} + B}\cdot\frac{r}{E} + \frac{L}{r}\,\frac{\frac{3}{2}\frac{AE}{r} + B}{\frac{AE}{r} + B} = \frac{\vartheta\frac{r}{E} + \frac{L}{r}\left(\frac{3}{2}\frac{AE}{r} + B\right)}{A\frac{E}{r} + B}.$$

Und wenn wir die Zeit der Unterbrechung, welche wir nicht ausrechnen können, mit T_2 bezeichnen, so ist die Periode des Unterbrechers (T):

$$T = T_1 + T_2 = \frac{\vartheta\frac{r}{E} + \frac{L}{r}\left(\frac{3}{2}\cdot\frac{AE}{r} + B\right)}{\frac{AE}{r} + B} + T_2. \tag{6}$$

In dieser Formel bedeutet ϑ jene Temperaturerhöhung, welche notwendig ist, dass die dünne Schicht des Elektrolyten verdampfe; dies hängt in erster Linie von der Differenz zwischen dem Siedepunkte des Elektrolyten und der vorwaltenden Temperatur ab, und es tritt noch der Temperaturwert der latenten Wärme der Verdampfung hinzu, d. h.

$$\vartheta = f - t + \mu.$$

Daraus ist sofort klar, dass bei der Erhöhung der Temperatur (t) ϑ kleiner wird, ebenso auch T_1 und es wächst die Frequenz. Dieselbe Wirkung hat die Minderung des Druckes,

l dann f kleiner wird, und umgekehrt die Vergrösserung Druckes die Frequenz vermindert.

Der Wert von A und B ist abhängig von der Dicke der lampften Schicht, wie von der Dicke und Länge der Drahtctrode, und zwar mit jedem umgekehrt proportional. Je ner der Draht, desto dünner wird auch die verdampfende icht und so werden desto schneller die Unterbrechungen lgen. Etwas einfacher gestaltet sich die Formel, und zwar Wert der Constante A, wenn wir anstatt der $(b-a)$ dicken icht die Erwärmung einer unendlich dünnen Schicht in racht ziehen. Wenn wir die Peltierwirkung nicht in Beht ziehen, d. h. $B = 0$, so giebt die Gleichung (6) die mel von Simon[1]) in einer etwas anderen Form.

Im ersten Augenblicke ist es auffallend, dass bei dem hunterbrecher die Joulewärme zur Verdampfung des Elekytes genügend ist, dagegen bei dem Wehneltunterbrecher at; wir müssen aber bedenken, dass dort der Querschnitt Flüssigkeitsschicht kleiner ist. Wenn wir z. B. eine Oeffg mit dem Querschnitte q verwenden, so ist der Widerad einer Flüssigkeitsschicht von der Länge l

$$\omega = k\frac{l}{q},$$

l die entwickelte Wärme

$$Q = 0{,}24 \cdot k \cdot \frac{l}{q} i^2 t \text{ g-Cal.}$$

Ist die Masse der Schicht $m = l.qs$, so ist die Erhöhung Temperatur

$$\vartheta = \frac{0{,}24\,k}{s.c.q^2} i^2 t,$$

er ist sie unabhängig von der Länge der Schicht. Wenn Querschnitt der Oeffnung z. B. $q = 1$ mm, und im Unterher eine 10 proc. H_2SO_4-Lösung ist, so wird die Tematurerhöhung bei $i = 1$ Amp. und $t = 1$ Sec.

$$\vartheta = \frac{0{,}24 \cdot 2{,}6}{0{,}9 \cdot 1{,}07 \cdot \frac{1}{10^4}} = 6460^\circ \text{ C.}$$

1) H. Th. Simon, Wied. Ann. **68**. p. 284. 1899.

So ist es begreiflich, dass die Flüssigkeit nicht nur verdampft, sondern der Dampf auch dissociirt, wie auch thatsächlich das in dem durchlöcherten Unterbrecher aufsteigende Gas zum grössten Teile Knallgas ist. *Bei dem Wehneltunterbrecher kann die Dissociation nur an der Anode auftreten, eine grössere Menge Knallgas kommt nach Untersuchungen Wehnelt's thatsächlich nur an der Anode vor und bildet sich nur bei grösserer Spannung; dagegen an der Kathode entwickelt sich — weil sie kalt ist — reinen Wasserstoff, die Spuren von Oxygen rühren von der im Bogen dissociirten kleinen Menge Wasserdampf her.*

Beim Lochunterbrecher können wir die Periode in folgender Form schreiben, wenn wir wieder die Temperaturerhöhung als Constante des Unterbrechers betrachten und in die frühere Formel für ϑ den Wert des Integrales $\int i^2 dt$ einführen:

$$\vartheta = a \frac{E^2}{r^2}\left(T_1 - \tfrac{3}{2}\frac{L}{r}\right),$$

wo

$$a = \frac{0{,}24\,k}{s\,.\,c\,.\,q^2} = \alpha \frac{1}{q^2}.$$

Und so

$$T_1 = \vartheta \frac{r^2}{a\,E^2} + \tfrac{3}{2}\frac{L}{r},$$

daher

$$T = \vartheta \frac{r^2 q^2}{\alpha E^2} + \tfrac{3}{2}\frac{L}{r} + T_2. \tag{7}$$

Daraus folgt, dass die Periode des Lochunterbrechers mit dem Quadrate des Querschnittes der Oeffnung proportional wächst.

Die Resultate dieser Untersuchung kann man in folgende Punkte zusammenfassen:

1. Die Erwärmung der Elektrode des Wehneltunterbrechers durch äusseren Strom erhöht die Frequenz.

2. Die parallele Schaltung eines Condensators bei dünner Anode und kleinerer Selbstinduction erhöht ebenfalls die Frequenz, bei dickem Draht und grösserer Selbstinduction vermindert sie sich.

3. Die Erwärmung des Elektrolyten geschieht nicht hauptsächlich an der Spitze, sondern an der ganzen Oberfläche der

Elektrode; ein Unterbrecher „ohne Spitze" wirkt gerade so, wie einer mit Spitze von gleicher Dimension.

4. Die Joulewärme genügt nicht zur Verdampfung der die Elektrode umgebenden Flüssigkeitsschicht.

5. Die Peltierwirkung, welche an der Trennungsfläche des Elektrolyten und der Elektrode auftritt, genügt, um an der Anode die regelmässigen Unterbrechungen hervorzurufen, und erklärt die Polareigenschaften des Unterbrechers.

6. Bei dem Lochunterbrecher wächst die Zeit der Unterbrechung mit dem Quadrate des Querschnittes der Oeffnung.

Budapest, den 8. Mai 1902.

(Eingegangen 27. Mai 1902.)

7. *Ueber die Natur der Elektricitätsleitung in elektrolytischen Glühkörpern; von Emil Bose.*

(Aus den Nachr. d. K. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen. Mathem.-physik. Klasse. Heft 1. 1902.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass reine Substanzen stets nur ein sehr kleines elektrolytisches Leitvermögen besitzen; wir haben es daher in weitaus den meisten Fällen elektrolytischer Leitung mit Lösungen zu thun. Dies gilt nicht nur für den flüssigen Aggregatzustand, dem die meisten Objecte der Elektrolyse angehören, sondern auch für die bisher nur in verhältnismässig geringer Zahl untersuchten festen Elektrolyte.[1]) Unter diesen letzteren stehen zur Zeit im Vordergrunde des Interesses die schwer schmelzbaren Metalloxyde, deren Verwendung in dem von Hrn. Prof. Nernst erfundenen elektrolytischen Glühlicht eine genauere wissenschaftliche Untersuchung über den Mechanismus ihrer Leitung wünschenswert erscheinen liess. Auch in den Nernst'schen Glühkörpern haben wir es nicht mit reinen Oxyden, sondern mit festen Lösungen eines oder mehrerer Oxyde in einem anderen Oxyd zu thun. Der analogen Ueberlegung wie bei flüssigen Elektrolyten entsprechend, sollte man nun annehmen, dass ein solcher Glühkörper nur dann seine Zusammensetzung bewahren würde, wenn man denselben mit Wechselstrom speist. Durch Gleichstrom würde man eine ziemlich schnelle Zerstörung des Stiftes zu erwarten haben, denn da das Gewicht des Oxyds bei einem normal mit 0,9 Ampère beanspruchten Stifte nur ca. 0,1 g beträgt, welche Menge rund 300 Coulomb zur Zerlegung erfordert, so würde nach etwa 5 Minuten die gesamte Substanz des Stiftes elektrolytische Zerlegung erfahren haben. Dieser Ueberlegung gegenüber muss die Thatsache frappiren, dass ein solcher Glühkörper hunderte von Stunden mit Gleichstrom zu brennen vermag, wobei eine Elektricitätsmenge den Stift passirt, die mehrere tausendmal grösser ist als die zur elektro-

1) W. Nernst u. O. Reynolds, Göttinger Nachr. Math.-phys. Kl. 3. p. 1. 1900; Fritsche, Wied. Ann. 60. p. 300. 1897.

lytischen Zerlegung seiner Masse erforderliche. Daraus folgt, dass, wenn die Leitung im Stift eine reine elektrolytische ist, ein Process stattfinden muss, welcher den jeweiligen Effect der Elektrolyse vernichtet. Die Natur dieses regenerirenden Processes kommt in der von Prof. Nernst gegebenen Theorie dieser Leitung[1]) durch das Wort „Reststrom" zum Ausdruck. Danach hätten wir im Inneren eines solchen Stiftes beim Stromdurchgang einen Vorgang anzunehmen, wie ihn Helmholtz[2]) für die Convectionsströme in einem elektrolytischen Troge beschreibt, indem das an der einen Elektrode freigewordene Gas zur anderen Elektrode diffundirt und dort als Depolarisator dient.

Unter Annahme eines solchen Reststromes könnten wir uns die Vorgänge in einem Nernst'schen Glühkörper folgendermaassen vorstellen. Wir haben in den Oxyden wahrscheinlich Leiter, bei denen die Wanderungsgeschwindigkeit u des Kations sehr viel kleiner ist als die des Anions. Es wird also die Stromleitung zumeist durch die Wanderung von Sauerstoffionen bestritten, während die Metallionen im stationären Zustande keine Verschiebung erleiden. Der am positiven Pol (Anode) freigewordene Sauerstoff diffundirt im Inneren des Stiftes zur Kathode zurück, um daselbst das dort abgeschiedene Metall wieder zu oxydiren. Der den Stift gleichzeitig umgebende, auch seine Poren durchdringende Luftsauerstoff befördert den Vorgang und erhöht den Effect desselben, sodass die Lebensdauer des Stiftes in Luft wesentlich wächst im Vergleich zum Vacuum. Wir können uns das Functioniren des Stiftes nun einmal etwa so vorstellen, dass wir den Sauerstoff an der Anode als Gas frei werden und ebensoviel an der Kathode verbrauchen lassen. Dann fände der Kreislauf des Sauerstoffs in einem das Gefäss umgebenden Luftraum derart statt, dass innerhalb des Stiftes, d. h. im Elektrolyten der Sauerstoff von der Kathode zur Anode wandert, ausserhalb des Stoffes, d. h. im umgebenden Luftraum und in den Poren desselben, speciell in dem inneren Röhrchen der dickeren Stifte, dagegen von der Anode zur Kathode strömt. Wir würden dann den Vorgang als eine Elektrolyse mit vorzüglichem Depolarisator, dem atmosphärischen Sauerstoff, aufzu-

1) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektroch. 6. p. 41. 1899.
2) H. Helmholtz, Pogg. Ann. 150. p. 489. 1877.

fassen haben. Der Umstand, dass der kathodische Depolarisator an der Anode regenerirt wird, dürfte dann die Bezeichnung „äusserer" Reststrom rechtfertigen im Gegensatz zum folgenden. Andererseits könnten wir nämlich annehmen, dass das Material der Glühkörper bei der hohen Temperatur ein gutes Lösungsmittel für Sauerstoff abgiebt und die Rückdiffusion des Sauerstoffs zur Kathode also in der festen Lösung stattfindet. In diesem Falle hätten wir einen *reinen* „inneren" Reststromvorgang ganz analog dem Helmholtz'schen Beispiel. Wahrscheinlich finden beide Vorgänge gleichzeitig statt.

Durch die folgenden Versuche, welche ursprünglich zu gänzlich anderen Zwecken, nämlich zur Entscheidung der Frage, ob ein elektrolytischer Leiter Kathodenstrahlen auszusenden vermag, unternommen wurden, findet nun in der That die Nernst'sche Annahme einer elektrolytischen und zwar speciell einer Reststromleitung in den Elektrolytglühkörpern eine völlige Bestätigung.

Montirt man einen Glühkörper so in einem Glasgefäss, dass man ihn zum Anzünden herausnehmen und nach dem Wiedereinsetzen das Gefäss mit Hülfe einer Quecksilberluftpumpe auspumpen kann, während der Stift brennt, so bemerkt man zunächst folgendes. Je weiter man evacuirt, desto besser beginnt der Stift zu leiten, die Spannung nimmt ab, der Strom nimmt zu.[1]) Dass dieser Leitfähigkeitszuwachs keineswegs durch erhöhte Temperatur des Stiftes bedingt sein konnte, liess sich besonders deutlich beobachten, wenn man ausser dem eigenen Widerstand des Stiftes noch viel Vorschaltwiderstand im Stromkreis hatte, sodass die Stromstärke nicht erheblich steigen konnte. Dann nahm fast lediglich die Spannung des Stiftes rapid ab, mit ihr der Energieverbrauch und der Stift brannte schliesslich nur ganz dunkelrot, während er bei Atmosphärendruck in hellster Weinglut geleuchtet hatte. Liess man wieder Luft einströmen, so hatte man fast momentan die alte Helligkeit wieder, der Stift verhielt sich in Bezug auf Strom und Spannung ganz wie vorher.

Da die Widerstandsänderung eine so enorm grosse war (die Leitfähigkeit kann auf mehr als das Zehnfache wachsen),

1) Vgl. Experimentelle Belege, Tabelle I u. II.

) wurde die Erscheinung genauer untersucht. Es ergab sich ınächst, dass nach längerem Brennen im Vacuum der Stift ein Aussehen völlig verändert hat. Um das konstatiren zu önnen, muss man den Stift im Vacuum ausgehen lassen und ann erst Luft eintreten lassen. Der Stift, der vorher rein reiss aussah, zeigt dann eine dunkelgraue, nach langem Aus-umpen sogar eine tiefschwarze Farbe mit deutlichem Metall-lanz, der bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft auch er-alten bleibt. Erhitzt man aber den Stift eine kurze Zeit um Glühen, so nimmt er die alte rein weisse Farbe allmählich ollständig wieder an und zeigt beim Brennen unter den ur-prünglichen Bedingungen auch sofort wieder die niedrige Leit-ähigkeit. Die Aenderung des Aussehens ist also direct mit er Widerstandsänderung verknüpft und durch Glühen an Luft ückgängig zu machen.

Lässt man den Stift nicht erst im Vacuum erlöschen, ondern lässt man zuerst Luft ein, so bekommt man den ge-chwärzten Stift gar nicht zu sehen, da die Aenderung durch as Weiterglühen in Luft sehr schnell rückgängig gemacht wird.

Die Gesamtheit dieser Erscheinungen deutet darauf hin, ass im Vacuum eine mehr oder weniger weitgehende Reduction es Stiftes stattgefunden hat, und dass das freigewordene letall beim Glühen an der Luft wieder verbrennt.

Dem entspricht auch eine Erscheinung, welche alsbald eobachtet wurde und zunächst grosses theoretisches Interesse u verdienen schien. Es zeigte sich nämlich, dass, während hne Brennen des Stiftes mit der Quecksilberluftpumpe sich eicht ein Vacuum erreichen liess, bei welchem nur noch die rüne Fluorescenz des Glases in dem Kathodenrohr sichtbar ar, beim Glühen des Nernststiftes das Vacuum sich nicht bis um Verschwinden des blauen Lichtes treiben liess. Zwar iess sich brillante Fluorescenz erreichen, nicht aber bei sonst öllig dunkelem Rohre. Auch beliebig langes Pumpen brachte eine Verbesserung des Vacuums mehr hervor. Zunächst chien das Resultat dafür zu sprechen, dass bei der hohen emperatur die Dissociationsspannung der Oxyde erreicht äre, was zu interessanten Folgerungen Anlass geboten haben ürde. Es ergab sich aber bald, dass diese Vermutung urchaus nicht richtig war und dass die Gasproduction des

Stiftes lediglich Product der Elektrolyse ist. Dies erhellt aus folgenden Thatsachen. Brennt man den Glühkörper statt mit Gleichstrom mit Wechselstrom, so findet keinerlei erhebliche Aenderung der Leitfähigkeit statt. (Vergleiche: Experimentelle Belege, Tabelle III.)[1]) Das Aussehen des Stiftes blieb bei beliebig langem Brennen im besten Vacuum ungeändert, es fand also keine erhebliche Reduction zu Metall statt und das Vacuum liess sich beim Brennen des Stiftes mit Wechselstrom genau so hoch treiben, als dies nur irgend ohne Glühen des Stiftes möglich war, der Stift gab also beim Brennen mit Wechselstrom keine merklichen Mengen Gas ab. Demnach ist die Annahme, dass die Dissociationsspannung des Stiftes erreicht werde, sogleich fallen zu lassen, dafür lässt sich aber aus dieser Thatsache ein stricter Beweis für die elektrolytische Leitung im Oxyd entnehmen. Sauerstoff lässt sich aus dem Stift nur frei machen mit Gleichstrom, wo er an der Anode in Freiheit gesetzt und wenigstens zum Teil dem Gasraum zugeführt wird. Zwischen den Annahmen eines „inneren" oder „äusseren" Reststromes lässt sich damit aber nicht entscheiden, denn die Beeinflussung der Leitfähigkeit durch das Vacuum findet sowohl im einen, wie im anderen Falle eine plausible Erklärung. Nehmen wir einen rein „äusseren" Reststrom an, d. h. lediglich kathodische Depolarisation durch den umgebenden Luftsauerstoff, so ist es erklärlich, dass bei dem niedrigen Druck resp. Partialdruck des Sauerstoffs die Zufuhr desselben an der Kathode zu langsam erfolgt und zur sofortigen Verbrennung des Metalles nicht mehr ausreicht. Nehmen wir einen rein „inneren" Reststrom an, so ist das Oxyd in der

1) Die Resultate zeigen bei niederen Belastungen meist nur Leitfähigkeitszunahmen, die noch völlig innerhalb der möglichen Versuchsfehler liegen. Erst bei der höchsten Belastung treten im besten Vacuum merkliche Leitfähigkeitsverbesserungen auf, die wohl zeigen, dass die Wechselzahl des Stromes nicht gross genug ist, um die Polarisation der Elektroden zu verhindern. Während der Zeit anodischer Polarisation entweicht dann an den Elektroden doch etwas Sauerstoff ins Vacuum, sodass an beiden Elektroden kleine Metallmengen übrig bleiben, welche die bessere Leitfähigkeit bedingen. Jedenfalls sind diese Aenderungen gar nicht zu vergleichen mit den bei Gleichstrom auftretenden und auf die durch Polarisation eintretende scheinbare Verkürzung des Stiftes zurückzuführen.

Nähe der Anode dem Vacuum gegenüber stark mit Sauerstoff übersättigt und es geht bei der Diffusion bis zur Kathode viel davon verloren. In Wahrheit wird wohl weder das eine noch das andere Extrem streng erfüllt sein, sondern beide Vorgänge werden thatsächlich nebeneinander stattfinden.[1]) Der Vorgang der Leitfähigkeitsänderung im Vacuum gestaltet sich dann wahrscheinlich folgendermaassen. Das an der Kathode abgeschiedene Metall vermag nicht vollständig verbrannt zu werden, sondern bildet, da es unter sehr hoher Stromdichte zur Abscheidung gelangt, feine Dendriten, die in der Masse des Stiftes der Anode entgegenwachsen. Je unvollständiger nun die Oxydation stattfindet, desto weiter erstreckt sich das Metall von der Kathode aus.[2]) Das abgeschiedene Metall vermag sich, allerdings erst bei fortgesetztem Wegpumpen des Sauerstoffs, der Anode, d. h. den stromzuführenden Platindrahtlagen, bis auf Bruchteile eines Millimeters zu nähern. In nächster Nähe der Anode genügt allerdings wohl stets die in Freiheit gesetzte Sauerstoffmenge zur völligen Verbrennung des Metalles, sodass ein directer metallischer Nebenschluss zu dem Oxyd niemals mit Sicherheit constatirt werden konnte. Dagegen haben wir bei dem im Vacuum brennenden Stift ein System, das von der Kathode aus neben elektrolytischer Leitung auf eine mehr oder weniger grosse Strecke einen

1) *Anmerkung während der Correctur.* Für das directe Freiwerden gasförmigen Sauerstoffs an der Anode scheint sehr die folgende Thatsache zu sprechen, deren Kenntnis ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Max von Recklinghausen verdanke.

Für Wechselstrombetrieb von Nernstlampen verfertigt die Westinghouse-Gesellschaft in Amerika Glühkörperfassungen, bei welchen die Zuleitung des Stromes durch in die Masse des Stiftes *hineingeschmolzene* Platindrähte erfolgt. Diese Stifte zerspringen bei Gleichstrombetrieb stets und zwar an der Anode; wahrscheinlich, weil der dort frei werdende Sauerstoff durch das geschmolzen gewesene Material des Glühkörpers nicht abgeschlossen wird und sich schliesslich mit Gewalt Bahn bricht. Bei den deutschen Fassungen, die für Gleich- *und* Wechselstrom brauchbar sind, ist das Material der Stifte an den Fassungen porös und gestattet so dem Sauerstoff leicht den Austritt.

2) Es ist nicht notwendig anzunehmen, dass nur das Metall des „gelösten" Oxydes abgeschieden wird, sondern es kann wie bei der Elektrolyse einer Alkalilösung statt des Alkalimetalles der Wasserstoff, hier das Metall des „Lösungsmittels" zur Abscheidung gelangen, welches dann das edlere wäre.

metallischen Nebenschluss besitzt, während an der Anode ein allerdings oft nur *sehr* kurzes Stück mit rein elektrolytischer Leitung existirt. Der metallische Nebenschluss ist am beträchtlichsten an der Kathode, von wo ausgehend die dunkle Färbung nach der Anode zu ganz continuirlich abnimmt.

Bei fortgesetztem Entfernen des Sauerstoffs wird der Stift der ganzen Länge nach metallglänzend und tiefschwarz. Ich habe es jedoch nicht erreichen können, dass ein solches zum Teil metallisch leitendes Stück, mit zwei Drähten berührt, gut geleitet hätte, vielleicht, weil an der Oberfläche Oxydation des Metalles stattfindet und man das Metall nur durch eine dünne Schicht Oxyd hindurch sieht, vielleicht aber auch, weil die Lebensdauer der Stifte im Vacuum unter fortwährendem Wegpumpen des Sauerstoffs in der Regel nicht lang genug ist, um bis zu wirklich guter Leitfähigkeit zu gelangen. Durch die Leitfähigkeitsänderung infolge Metallausscheidung erklärt sich auch der polare Unterschied, den man in freier Luft bei Elektrolytglühkörpern, die mit Gleichstrom gebrannt werden, gewahrt. Betrachtet man nämlich einen solchen Glühkörper durch ein dunkelblaues Glas, so bemerkt man, dass sein kathodisches Ende dunkler als der übrige Stift erscheint. Es rührt dies einfach davon her, dass selbst in Luft stets ein kleiner Teil des Metalles in Freiheit sich befindet und die Leitfähigkeit verbessert, sodass auf einen gleichen Bruchteil der gesamten Stiftlänge an der Kathode weniger Energie verbraucht wird. In der That beobachtet man auch, dass das kathodische Ende etwas geschwärzt ist. Diese Schwärzung ist es, welche mit abnehmendem Luftdruck immer grösser wird. Da dieselbe bei Wechselstrombetrieb des Stiftes nicht auftritt, ist sie als deutlich polare Erscheinung mit Recht schon stets als ein Beweis für die elektrolytische Leitung im Stift angesehen worden, wenngleich erst die vorliegenden Versuche eine Erklärung für die Erscheinung selbst und ihren directen Zusammenhang mit der Elektrolyse ergeben.

Hierbei dürften noch zwei Punkte Erwähnung verdienen, welche mit der kathodischen Schwärzung des Stiftes in directem Zusammenhang stehen. Erstens ist es eine den Constructeuren von Nernstlampen wohlbekannte Thatsache, dass die Lebensdauer eines Glühkörpers durch Polvertauschung sehr herabgesetzt

den kann. Diese Erscheinung hängt mit der teilweisen uction der Stifte in engster Weise zusammen und kommt er im Vacuum sehr viel stärker zum Ausdruck. Es zeigt nämlich, dass ein im Vacuum erloschener Stift, besonders n er ziemlich weitgehend reducirt ist, beim Wiederanzünden r auch schon beim blossen Erhitzen in der Gebläseflamme springt und zwar häufig unter heftigem Dekrepitiren, etwa Kochsalz in der Flamme. Dies spricht für das Vorhanden- innerer Spannungen, welche in der Masse des Stiftes wohl durch zu stande kommen, dass das reducirte Metall bei der ydation Volumzunahme erfährt. Diese Aenderungen treten beim Umpolen eines Stiftes sehr schnell auf und sie gen daher wohl die Lebensdauer des Stiftes herabsetzen.

Ferner ist es eine einfache Folge der durch die Reduction besserten Leitfähigkeit, dass der Stift in den besser leiten- Teilen dunkler brennt und niedrigere Temperatur hat. aber mit steigender Temperatur die Nutzleistung schnell igt, d. h. der Wattverbrauch pro Kerze sinkt, so folgt, dass dunkleren Partien des Stiftes den Nutzeffect des übrigen ftes etwas herabdrücken, d. h. dass ein mit Wechselstrom nnender Stift ceteris paribus einen etwas besseren Licht- tzeffect zeigen wird.[1]) Die verbesserte Leitfähigkeit und mit sinkende Temperatur des kathodischen Endes ist aber ht der einzige Grund für den herabgesetzten Nutzeffect, ndern es wird auch die Qualität der Lichtemission geändert, lem das ausgeschiedene Metall den reducirten Teil des ftes zu einem schwarzen Körper macht, während der sonst te Lichtnutzeffect des Glühkörpers jedenfalls zu einem er- blichen Teile auf dem selectiven Emissionsvermögen der tenen Erden beruht. Dass der Lichtnutzeffect des zum Teil lucirten, also schwarzen Stiftes im Vacuum sehr viel schlechter , als der des ursprünglichen Stiftes, geht aus den Beob- htungen der Tab. I u. II zur Evidenz hervor.

Besonders charakteristisch und zur Discussion der be- achteten Erscheinungen geeignet sind diejenigen Versuche,

1) Nunmehr ist auch wegen der am einen Ende verbesserten Leit- igkeit bei Gleichstrom verständlich, warum ein und derselbe Stift bei icher Stromstärke mit Wechselstrom eine etwas höhere Spannung hat mit Gleichstrom.

bei welchen während des Brennens im Vacuum der Uebergang von Gleichstrom zu Wechselstrom durch einfaches Umschalten bewerkstelligt werden konnte. Hier zeigte sich folgendes. Der mit Gleichstrom geheizte Glühkörper zeigte die besprochenen Erscheinungen besserer Leitfähigkeit, beim Uebergang zu Wechselstrom stellte sich jedoch schnell die normale Charakteristik des Stiftes wieder her, indem bei der hohen Temperatur das Metall wieder verbrannt wurde. Je weniger Sauerstoff jedoch vorhanden war, desto langsamer vollzog sich, wie zu erwarten, dieser Vorgang, und bei ziemlich weitgehender Reduction wurden überhaupt nicht mehr die normalen Werte von Spannung und Strom erreicht, da die im Vacuum vorhandene Sauerstoffmenge dann zur Verbrennung des Metalles nicht mehr ausreichte. Entsprechend dem energischen Verbrauch von Sauerstoff beim Uebergange von Gleichstrom zu Wechselstrom wurde das Vacuum dabei ganz erheblich verbessert, zumal wenn durch längeres Auspumpen bei Gleichstrombetrieb das Röhrensystem gehörig mit Sauerstoff ausgewaschen, der Stickstoff der Luft also weitgehend entfernt war. Dann war die Aufbesserung des Vacuums derart, dass sie bis zum besten Kathodenstrahlvacuum und zum völligen Verschwinden des übrigen Leuchtens im Entladungsrohre führte. Bei Rückkehr zum Gleichstrom trat sofort wieder die Verschlechterung des Vacuums ein. Diese Erscheinung liess sich beliebig oft wiederholen. Allerdings muss erwähnt werden, dass die Lebensdauer des Stiftes im Vacuum durch die Reduction schon sehr herabgesetzt wird und durch häufigen Wechsel von Gleich- und Wechselstrombetrieb wohl noch sehr viel mehr heruntergedrückt wird. Die beim Wechsel von Gleichstrom und alternirendem Strom beobachteten Erscheinungen werden durch Tab. IV und Figg. 1 u. 2 der experimentellen Belege veranschaulicht.

Wenngleich es nicht möglich war, eine zahlenmässige Angabe über die Dissociationsspannung der glühenden Oxyde zu gewinnen, so kann doch aus der Verbesserung des Vacuums, die beim Wechselstromglühen eines erheblichen reducirten Stiftes beobachtet wurde, gefolgert werden, dass selbst bei den höchsten erreichten Temperaturen die Sauerstoffspannung der Oxyde kleiner ist als dem Gasdruck des besten Kathoden-

strahlvacuums entspricht. Nimmt man die schnelle Abnahme der Dissociationsspannung mit der Temperatur hinzu, so muss man bei gewöhnlichen Temperaturen zu ganz unvorstellbar kleinen Drucken gelangen.

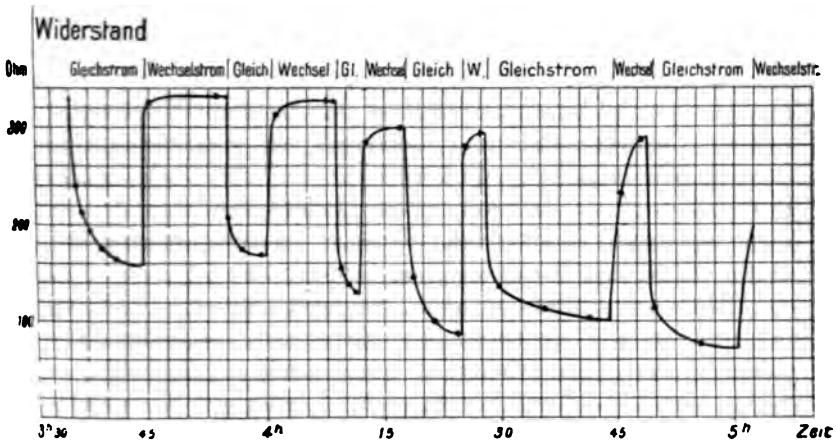


Fig. 1.

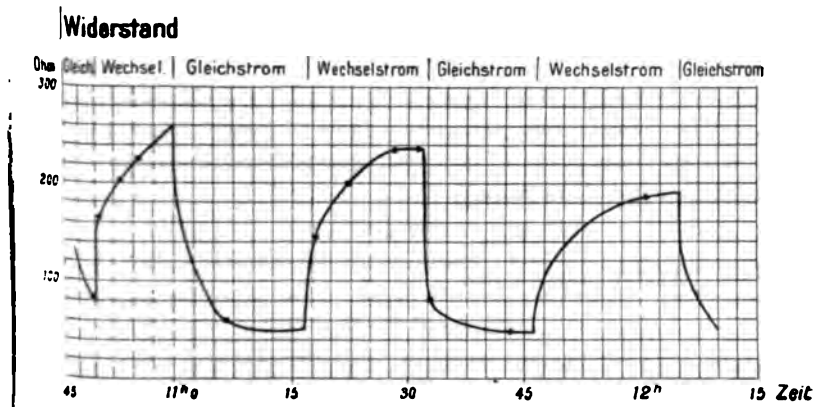


Fig. 2.

Da sich schon durch systematisches Auspumpen der Sauerstoff dem Stifte entziehen lässt, so stand zu erwarten, dass eine Reduction durch Wasserstoffgas ebenfalls zu erzielen sein würde. Dies erschien mir besonders auch deshalb wahrscheinlich, weil Versuche, die von Alex. J. Wurts im

Auftrage der Westinghouse-Gesellschaft angestellt wurden,[1]) für einen Glühkörper in Wasserstoff eine ähnliche Charakteristik ergeben hatten, wie für einen Glühkörper im Vacuum. Es zeigte sich aber, dass in der Wasserstoffatmosphäre durchaus keine erhebliche Reduction stattfindet, sondern dass der erhöhte Energieverbrauch einfach auf die vorzügliche Wärmeleitung der Wasserstoffatmosphäre zurückzuführen ist. Diese genügt auch völlig zur Erklärung für die von Wurts beobachtete Charakteristik der Glühkörper im Wasserstoff. Die in der Wasserstoffatmosphäre erhaltenen Resultate werden durch Tab. V der experimentellen Belege demonstrirt. Der dort angeführte Versuch zeigt deutlich, wie die Spuren Sauerstoff, welche als Verunreinigung des Wasserstoffgases mit in die Nähe des Stiftes gelangen, genügen, um die vorher im Vacuum erzielte Reduction und die damit verbesserte Leitfähigkeit des Stiftes wieder zu verschlechtern. Es bleibt also nicht einmal die durch das Auspumpen erhaltene Widerstandsänderung erhalten. Wenn man nun auch durch Anwendung sehr reinen, d. h. in diesem Falle von Sauerstoff befreiten Wasserstoffs vielleicht erreichen könnte, dass die Leitfähigkeit des Stiftes erhalten bliebe, so ist doch aus den Resultaten genügend zu ersehen, dass jedenfalls ein Weitergehen der Reduction vermöge der Wasserstoffatmosphäre nicht zu erwarten ist. Nach dem Gesetz der chemischen Massenwirkung gilt für die Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff entsprechend der chemischen Umsetzung:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

die Gleichgewichtsgleichung:

$$p_H^2 \cdot p_O = K \cdot p_{H_2O}^2.$$

Daraus folgt, dass die Wasserbildung begünstigt wird durch grosse Werte von p_H und p_O sowie durch kleine Werte von p_{H_2O}. Trotzdem nun p_{H_2O} durch die im Rohrsystem vorhandene concentrirte Schwefelsäure sehr klein gehalten wird, so ist doch die Dissociationsspannung p_O des Oxyds so ausserordentlich klein, und die Dissociationsconstante des Wasser-

1) Alex. J. Wurts, Transactions of the Amer. Instit. of Elektrical Engineers 18. 23. August 1901.

mpfes bei den hohen Temperaturen schon so gross, dass lbst in einer Wasserstoffatmosphäre stets:

$$p_H^2 \cdot p_O < K p_{H_2O}^2 \text{ ist.}$$

In bester Uebereinstimmung mit den durch Herabsetzung es Sauerstoffpartialdruckes beobachteten Erscheinungen steht ie Thatsache, dass beim Brennen des Glühkörpers in comrimirtem Sauerstoff die polaren Erscheinungen stark verngert werden. Es findet an der Kathode eine sehr viel leinere Dendritenbildung statt als in Luft. Bei gleicher tromstärke ist daher der Widerstand und entsprechend der pannungsverbrauch des Stiftes höher (vgl. Tab. VI). Diese beobachtung bestätigt den von Wurts l. c. gefundenen Unterchied in der Glühkörpercharakteristik zwischen Luft und reinem auerstoff von Atmosphärendruck.

Ich komme jetzt zur Beschreibung einer Erscheinung, elche ich beim Untersuchen der Stifte im Vacuum zu beobachten Gelegenheit hatte. Dieselbe bestand im Auftreten ines den Raum um den Glühkörper erfüllenden blauen Lichtes, las oft, namentlich bei ziemlich hoher Belastung des Stiftes, ehr intensiv war und dann auf das täuschendste den blauen, onnenlichtdurchstrahlten Himmel imitirte. Die Erscheinung ar bisweilen derart auffallend und schön, dass sie das Erstaunen und Entzücken aller derjenigen erregte, welche dieelbe zu sehen Gelegenheit hatten. Ueber die Ursachen der Erscheinung kam ich erst durch die Versuche mit abwechselnlem Gleichstrom- und Wechselstrombetrieb ins klare. Zunächst hatte ich an ein Zerstäuben der Oxyde gedacht, kam ber von dieser Ansicht bald zurück, nachdem sich gezeigt atte, dass ein mit Wechselstrom brennender Glühkörper überaupt kein „Himmelsblau" zu geben vermag, und dass es ein nit Gleichstrom brennender Stift um so intensiver und schöner eigt, je weitgehender er reducirt ist, d. h. je geringer sein Widerstand im Vergleich zu dessen ursprünglichen Werte ist. Danach ist es also wahrscheinlich zerstäubendes Metall, welches m Vacuum verbrennt und dabei die Erscheinung hervorruft. Hiermit steht im Einklang, dass beim plötzlichen Uebergang on Gleichstrom zu Wechselstrombetrieb das „Himmelsblau" erschwindet, nachdem es zuvor, offenbar durch die eintretende

Verbesserung des Vacuums begünstigt, einige Augenblicke besonders intensiv aufgetreten war.

Aus dem Umstande, dass das „Himmelsblau" schliesslich verschwindet, ehe noch alles Metall verbraucht ist, d. h. wenn der Stift auch mit Wechselstrom unter erheblich verringertem Widerstande brennt, lässt sich schliessen, dass das Vorhandensein von Sauerstoff erforderlich ist, dass also das künstliche Himmelsblau nicht von Metallstäubchen, sondern von verbrannten Metallstäubchen herrührt. Dementsprechend tritt die Erscheinung auch sofort nach dem Umschalten auf Wechselstrombetrieb, also in dem Augenblick, wenn die Verbrennung des Metalles am raschesten erfolgt, besonders schön und auffallend auf. Die Erklärung der Erscheinung ist jedenfalls die gleiche, wie sie für das Blau des Himmels von Lord Rayleigh gegeben ist, nämlich das Vorhandensein kleiner Teilchen von der Grössenordnung der Lichtwellenlängen, an welchen die kürzeren Wellen bezüglich der Reflexion erheblich bevorzugt sind. Dass das „Himmelblau" in dem vorliegenden Falle so besonders schön auftritt, hängt ohne Zweifel damit zusammen, dass in dem engen Raum von ca. 300—400 ccm um den Stift die Dichte der Staubteilchen ziemlich gross und auch die Strahlungsdichte sehr erheblich ist.

Den Ausgang hatten die Versuche ursprünglich von einer ganz anderen Fragestellung aus genommen. Es hatte nämlich die Frage entschieden werden sollen, ob ein elektrolytischer Leiter, wie der Glühkörper, im stande ist, Kathodenstrahlen auszusenden. Natürlich gelangte diese Frage keineswegs zur Entscheidung, denn wohl liessen sich von dem im Vacuum glühenden Stift sehr schöne Kathodenstrahlen erhalten, aber wie wir jetzt wissen, ist ein mit Gleichstrom im Vacuum brennender Elektrolytkörper kein reiner Elektrolyt mehr, sondern besitzt einen beträchtlichen metallischen Nebenschluss.[1]) Das Auftreten der Kathodenstrahlen bildet dann aber durch-

1) *Anmerkung bei der Correctur.* Inzwischen hat sich durch andere Versuche ergeben, dass in der That auch Elektrolyte als Kathoden im Entladungsrohr Kathodenstrahlen auszusenden vermögen und zwar vermag dies jede wässerige Lösung, deren Dampfspannung niedrig genug ist, um ein genügendes Vacuum erreichen zu können. Damit ist die ursprünglich aufgeworfene Frage in der That zur Entscheidung gelangt.

aus nichts Auffallendes. Selbst wenn man den Glühkörper mit Wechselstrom brennen und gleichzeitig zur Entladungskathode machen würde, so könnte auch dann noch das Auftreten von Kathodenstrahlen nicht als *einwandfreier* Beweis für die Möglichkeit gelten, dass solche von Elektrolyten auszugehen vermögen, sondern es ist zu berücksichtigen, dass auch bei Wechselstrombetrieb an den Polen des Glühkörpers wohl teilweise Reduction auftritt, die sich wohl nur bei sehr hoher Frequenz des Wechselstromes völlig vermeiden liesse.

Im Anschluss an diese Kathodenstrahlbeobachtungen glaube ich schliesslich noch einige Versuche nicht unerwähnt lassen zu wollen, welche Gasströme zwischen einem Elektrolytglühkörper einerseits und einer Metallelektrode andererseits betreffen, sowie Ströme, die zwischen zwei Metallelektroden in der Nähe eines Stiftes im durchstrahlten Vacuum beobachtet wurden. Es zeigte sich, dass ganz analoge Verhältnisse hier vorliegen, wie sie von J. Stark[1]) an Glühlampen beobachtet sind. Bei Entfernungen von mehr als 10 cm konnten zwischen dem Glühkörper und einer anderen Elektrode Ströme von ca. 10^{-4} Amp. beobachtet werden. Zwischen zwei Metallelektroden, deren jede auch noch mehrere Centimeter vom Stift entfernt war, lieferte die Spannung von einem Clarkelement trotz ca. 5 cm Elektrodenabstand schon Ströme von ca. 10^{-6} Amp. Eingehendere Versuche hätten hier zu weit vom eigentlichen Gegenstande abgeführt, doch soll noch erwähnt werden, dass das Auftreten des künstlichen „Himmelsblaus" die Gasströme von einem Stift aus sehr verstärkte. Die Vermutung, dass eine elektrostatische Ladung der zerstäubten Teilchen die Zunahme des Stromes bedinge, erwies sich bei der Durchrechnung als unmöglich; der Effect wird daher wohl einmal auf die Bevorzugung der kurzwelligen Strahlen bei der Reflexion an den Staubteilchen zurückzuführen sein, vermöge deren die Leitfähigkeit des Gasraumes vergrössert wurde, anderenteils aber wohl auf eine durch die Lichtabsorption der Staubteilchen erhöhte Durchschnittstemperatur und so indirect vergrösserte Leitfähigkeit des durchstrahlten Raumes.

1) J. Stark, Wied. Ann. 68. p. 919—948. 1899.

Tabelle I.

Glühkörper mit Gleichstrom gebrannt im Vacuum.

Luftdruck, bez. anderweitige Charakterisirung des Vacuums	Stromstärke in Ampère i	Spannung in Volt e	Energieverbrauch in Watt ei	Widerstand in Ohm $\frac{e}{i} = w$	Kerzenstärke n	Watt pro Kerze $\frac{ei}{n}$	Leitfähigkeitsverbesserung $\frac{w'}{w}$	Bemerkun
1 Atm.	0,37	143,5	53	388 w'	5,5	9,6	1,00	w' Wid
	0,49	154,5	76	315	18	4,2	1,00	stand b
	0,60	163	98	272	37	2,65	1,00	1 Atm
18 mm	0,50	145	72,5	290	6	12,0	1,34	
	0,65	153	99	235	18	5,5	1,34	
	0,83	157	130	189	38	3,4	1,44	
1 mm	0,57	131,5	75	230	6	12,5	1,69	
	0,72	138	99,5	192	18	5,5	1,64	
	0,87	140	122	161	38	3,2	1,69	
etwas besseres Vacuum	0,76	119	68	157	6	11,4	2,47	
	0,91	120	109	132	18	6,0	2,39	
	1,04	119	123	114	35	3,5	2,38	
Beginn der Fluorescenz	0,81	103	87	127	6	14,5	3,06	
	0,99	102	101	103	18	5,6	3,06	
	1,13	102	115	90,5	38	3,0	3,01	
gute Fluorescenz	0,94	90	85	96	6	14,2	4,05	Glühkörp
	1,14	92	105	81	19	5,5	3,9	zeigt schö
	1,25	91	114	73	37	3,1	3,7	Himmelsb
sehr gute Fluorescenz	1,03	84	87	82	6	14,5	4,7	
	1,25	85,5	107	68	18	5,9	4,6	
	1,42	85	121	60	37	3,3	4,5	
Trotz fortgesetzten Pumpens keine erhebliche Verbesserung des Vacuums	1,10	76	84	69	6	14,0	5,6	
	1,29	78	101	61	18	5,6	5,2	
	1,43	79	113	55	36	3,1	4,9	
	1,18	69,5	82	59	6	13,7	6,6	Trotz Gl
	1,46	73,5	95	50	19	5,0	6,3	bleiben
	1,70	76	129	45	38	3,4	6,0	Vacuum
	$1,28_5$	66,5	86	52	6	14,4	7,5	steigt di
	1,51	68,5	104	45	19	5,5	7,0	Leitfähigk
	1,89	74	140	39	37	3,8	7,0	noch a
	1,33	62,5	86	47	6	14,4	8,3	mehr als
	1,60	65	103	41	17	6,1	7,7	Doppelt
	2,02	71	143	35	36	4,0	7,8	
	1,52	59	90	39	5,5	16,4	10,0	
	1,86	61	113	33	18	6,3	9,6	
	2,25	66,5	152	29	35	4,3	9,4	
	1,78	56	83	38	6	13,9	10,2	
	1,89	60	113	32	16	7,1	9,9	
	2,45	63	154	26	38	4,1	10,4	

Tabelle II.

Glühkörper mit Gleichstrom brennend im Vacuum.

Luftdruck bez. andere Charakterisirung des Vacuums	Stromstärke in Ampère i	Spannung in Volt e	Energieverbrauch in Watt ei	Widerstand in Ohm $\frac{e}{i} = w$	Kerzenstärke n	Watt pro Kerze $\frac{ei}{n}$	Leitfähigkeitsverbesserung $\frac{w'}{w}$	Bemerkungen
1 Atm.	0,35	133	46,5	w' 379	6,2	7,5	1,00	Stift giebt kein Himmelsblau
	0,48	145,5	70,0	303	20,5	3,4	1,00	
	0,60	156	93,5	260	40,5	2,3	1,00	
15 mm	$0,42_5$	133	56,5	313	6,2	9,1	1,21	
	0,01	146	89	239	17,5	5,1	1,27	
	$0,78_5$	151	118	192	37,5	3,15	1,36	
ca. 1 mm	0,47	118	55,5	251	6,2	8,9	1,51	
	0,70	129	90,5	184	19,5	4,6	1,65	
	0,93	132	123	142	40,5	3,05	1,83	
etwas besseres Vacuum	0,72	101	72,5	140	6,2	11,6	2,72	
	0,97	100	97	103	18,5	5,6	2,94	
	0,19	102	121,5	85,5	42	2,9	3,04	
noch besser	0,90	66	59,5	73,5	6,2	9,6	5,16	
	$1,19_5$	73	87,5	61,0	18,5	4,7	4,96	
	1,36	70,5	96,0	52,0	36,5	2,6	5,0	
Beginn der grünen Fluorescenz des Glases	1,14	61	69,5	53,5	5,7	12,2	7,1	
	1,31	66	86,5	50	18,0	4,8	6,1	
	1,60	70	112	44	33	3,4	5,9	
gute Fluorescenz	1,31	57,5	75,5	44,0	5,3	14,2	8,6	
	$1,53_5$	61,5	96,5	40,0	15,5	6,2	7,6	
	1,72	65	112	37,5	32,0	3,5	6,9	
bessere Fluorescenz	1,44	56	80,5	38,9	5,3	15,2	9,7	
	1,70	59	100,5	35,8	18,0	5,6	8,7	
	2,18	63,5	139	29,1	35,0	4,0	8,9	
sehr gute Fluorescenz	1,50	58	87	38,7	5,3	16,5	9,8	
	1,72	57,5	99	33,5	17,0	5,8	9,1	
	2,27	60	136	26,5	35,0	3,9	9,8	
Das Vacuum wird nicht mehr merklich besser	1,53	52	79,5	34,0	5,1	15,5	11,2	
	1,88	56	100	29,8	16,5	6,1	10,1	
	2,35	59	139	25,1	32,0	4,3	10,4	
	1,59	53	84	33,4	5,3	16,0	11,4	
	1,91	56	107	29,4	17,0	6,3	10,3	
	2,22	58	129	26,2	34,0	3,8	10,0	
	1,52	48	73	31,6	5,3	13,8	12,0	
	1,90	53	101	27,9	17,0	5,9	10,9	
	2,31	55	127	23,9	33,5	3,8	10,9	

Tabelle III.

Glühkörper mit Wechselstrom brennend im Vacuum.

Luftdruck oder anderweitige Charakterisirung des Vacuums	Stromstärke in Ampère i	Spannung in Volt e	Energieverbrauch in Watt ei	Widerstand in Ohm $\frac{e}{i} = w$	Kerzenstärke n	Watt pro Kerze $\frac{ei}{n}$	Leitfähigkeitsverbesserung $\frac{w'}{w}$	Bemerkung
1 Atm.	0,36	140	50,5	387	7	7,2	1,00	
	0,53	162	86	305	17,5	4,9	1,00	
	0,74	173	128	234	39	3,3	1,00	
ca. 10 mm	0,40	155	62	387	8,5	7,3	1,00	
	0,59	170	101	288	26,5	4,9	1,06	
	0,81	173	140	214	42	3,3	1,09	
etwa 1 mm	0,41	157	64	383	8,6	7,5	1,01	
	0,59	168,5	99	286	20,5	4,8	1,07	
	0,79	170	135	215	43	3,15	1,09	
Beginn der Fluorescenz	0,42	157	66	374	8,5	7,7	1,04	
	0,57	166	95	291	20,5	4,6	1,05	
	0,73	167	122	228	44	2,8	—	
etwas bessere Fluorescenz	0,40	153	61	382	9	6,8	1,02	
	0,55	154	91	299	20	4,5	1,02	
	0,76	166	126	218	44	2,9	1,03	
gute Fluorescenz	0,40	154	62	385	8,5	7,3	1,01	Der Glü
	0,61	166	101	272	20,2	4,9	1,12	körper gi
	0,86	163	140	190	45	3,1	1,23	keine Sp
sehr gute Fluorescenz	0,41	155	64	378	8,5	7,5	1,08	von
	0,58	165	97	283	18	5,4	1,08	Himmelsl
	0,77	165	127	214	38	3,3	1,09	
sehr gute Fluorescenz	0,40	155	62	386	8,5	7,3	1,00	
	0,60	165	99	276	19,5	5,1	1,11	
	0,89	160	142	180	37	3,4	1,30	
vorzügliche Fluorescenz	0,41	155	64	378	8,7	7,5	1,03	
	0,60	165	99	275	19,5	5,1	1,11	
	0,89	160	142	180	41	5,5	1,30	
vorzügliche Fluorescenz	0,42	157	66	374	8	8,2	1,04	
	0,57	164	94	288	18	5,2	1,06	
	0,86	161	138	187	37	3,7	1,25	
vorzügliche Fluorescenz	0,40	154	62	384	7,5	8,3	1,01	
	0,59	164	97	278	19,5	5,0	1,10	
	0,90	158	147	176	40	3,6	1,33	
vorzügliche Fluorescenz	0,40	151	61	377	8,5	7,2	1,03	
	0,59	164	96	277	19,5	4,9	1,10	
	0,90	158	142	176	40	3,6	1,33	

Tabelle IV.

Elektrolytglühkörper mit constanter Lichtstärke 18—19 Kerzen im Vacuum, abwechselnd mit Gleichstrom und Wechselstrom gespeist.

Zeitangabe	Stromstärke in Ampère	Spannung in Volt	Energieverbrauch in Watt	Widerstand in Ohm	Vacuum	Bemerkungen
	i	e	ei	$\frac{e}{i} = w$		
	0,46	161	64,4	402	1 Atm. nach längerem Wechselstrombetrieb im letzten Vacuum	Gleichstrom an freier Luft
	0,57	170,5	98	301		
35m 0s N.	0,52	170	88,4	327		Gleichstrom
36 0	0,66	158	104	239		
37 0	0,71	152	108	214		
37 30	0,79	150	119	190		
39 0	0,85	149	127	175	ca. 1 mm Hg	
41 0	0,90	148,5	149	165		
44 15						Wechselstrom
45 0	0,53	173	91,7	326		
53 30	0,52$_5$	175	92	333		
55 0						Gleichstrom
55 30	0,70	145,5	102	208	Beginn der Fluorescenz	
57 0	0,83	144	119	174		
59 30	0,85	141,5	121	167		
4h 0 0						Wechselstrom
1 0	0,55	171	94	311		
7 30	0,52	170	88,5	327	gute Fluorescenz	
8 30	0,52	170	88,5	327		
9 0						Gleichstrom
9 30	0,89	139	124	156	Vacuum wird bei Gleichstrom schlechter, Fluorescenz fast fort	
10 30	0,95	132	125	139		
11 40	1,07	121	129	113		
12 0						Wechselstrom
12 45	0,60	170	102	283	Vacuum schon wieder gut	
17 30	0,57	171	97	300		
18 0						Gleichstrom
19 0	0,91	131	119	144	Vacuum verschlechtert, jetzt gepumpt	Himmelsblau tritt schwach auf
21 20	1,10	111	122	101		
24 55	1,21	107	128	88		
25 0						Wechselstrom
25 30	0,60	169	102	282	sehr gute Fluorescenz	Himmelsblau verschwindet schnell
27 30	0,58	171	99	295		
28 0						Gleichstrom
29 30	0,95	129	123	136	Vacuum stark verschlechtert, Auspumpen bis zu guter Fluorescenz	
36 30	1,02	122,5	125	120		
41 15	1,10	116	122	105		
44 0						Wechselstrom
46 0	0,68	157	107	231	Vacuum brillant, Vergleichsrohr zeigt nur noch Glasfluorescenz	
48 0	0,58	167	95	288		

Tabelle IV (Fortsetzung).

Zeitangabe	Stromstärke in Ampère	Spannung in Volt	Energieverbrauch in Watt	Widerstand in Ohm	Vacuum	Bemerkunge
	i	e	ei	$\frac{e}{i} = w$		
4^h 48^m 20^s N.						
49 40	1,02	120	122	117	Vacuum sofort schlechter,	Gleichstrom. Str
56 0	1,28	99,5	127	78	durch Pumpen verbessert	geht in wenig Se auf 1 Ampère. E blau tritt a
5 1 0						
2 30	0,77	150	116	195	Brillantes Vacuum	Wechselstrom. H blau nimmt rasch 10 Sec. verschw
am nächsten Morgen						
10^h 7^m 0^s	0,41	166	68	405	in freier Luft	Gleichstrom. Der
49 30	1,24	104	129	84	und bis zu guter Fluorescenz ausgepumpt	beim Brennen an wieder schön we worden. Jetzt ins gebracht
50 0						Wechselstrom. V
50 35	0,82	137	112	167		wird dadurch seh
52 30	0,72	149	107	207	Brillante	bessert
55 45	0,70	154,5	108	220	Fluorescenz	
59 30	0,64	166,5	107	261		
11 0 0						
6 20	1,37	84	115	61,4	fortwährend ausgepumpt bis zum Umschalt.	Gleichstrom. Vacu schnell erheblich s Himmelsblau de
17 0						Wechselstrom. Hi
18 5	0,92	134	123	146		blau kurze Zeit s
22 0	0,77	154,5	119	202	Brillantes	stärkt, nach $^1/_2$ Mi
28 0	0,70	166,5	117	238	Vacuum	verschwunde
31 30	0,71	167	118	236		
32 0						Gleichstrom. Himm
0 40	1,24	100	124	81	Vacuum stark	sehr schön
43 30	1,51	76	115	50,5	verschlechtert	
46 50						Wechselstrom. Hi
48 20	1,09	130	141	119		blau zunächst einig
55 0	0,88	155,5	133	172	Vacuum	blicke äusserst p
12 0 0	0,87	157	137	181	vorzüglich	nach etwa 2 Min
4 55	0,84	159	134	189		verschwunde
5 0						
10 0	1,55	109	70	45,2	Vacuum sofort verschlechtert, gepumpt	Gleichstrom. Himm fast sofort wiede tretend

Bald darauf zersprang der Stift, dessen Strom beim Pumpen nicht g überwacht werden konnte.

Tabelle V.

Glühkörper in Wasserstoff und Vacuum.

gabe	Stromstärke in Ampère i	Spannung in Volt e	Energieverbrauch in Watt ei	Widerstand in Ohm $\frac{e}{i} = w$	Gasdruck	Bemerkungen
10° N.	0,64	177	113	276	Schnell ausgepumpt bis zum Beginn der Fluorescenz	
	0,68	191	130	281	1 cm Wasserstoff	Erhöhter Energieverbrauch wegen der guten Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs
	0,60	177	106	295	beginnende Fluorescenz	
	0,60	174	104,5	290		
	0,73	191	139	262	1 cm Wasserstoff	
	0,74	191	141	258	5 „ „	Wechselstrom
	0,79	190	150	244	10 „ „	
					wieder evacuirt	
	0,64	177	113	276		von 4^h 16^m ab Gleichstrom bis zum Ende des Versuches
	0,625	176	110	282	mässiges Vacuum	
= 30°	0,62	175_5	109	283		
0	0,84	143	120	171	immer gepumpt, Beginn der Fluorescenz	Widerstand fällt sofort.
20	0,895	139	124	165		
0					Wasserst. zugelassen	Widerstand grösser als im Vacuum
0	0,78	178	130	244	1 cm Wasserstoff	
30	0,80	182	146	227	10 „ „	
30	0,69	185	128	268	10 „ „	
10	0,71	179	127	252	1 „ „	
30	0,80	183	146	229	10 „ „	
					wieder ausgepumpt	Widerstand wieder klein
0	0,94	126	119	134		
0	0,99	121	120	122		
0	1,06	117	124	110		
					wieder Wasserstoff eingelassen	Widerstand wieder gross
30	0,77	174_5	134	227		
					wieder ausgepumpt, Beginn der Fluoresc.	Widerstand wieder klein
0	1,12	131	146	117		
	1,25	119	148	95,5		
0	1,32	113	149	86	gute Fluorescenz	
	1,36	108	147	79,5		

Tabelle VI.

Stromstärke in Ampère	Die Spannungen des Stiftes			
	in Luft von 1 Atmosphäre	in Sauerstoff von 6 Atmosphären	wieder in Luft	wieder in Sauerstoff von 6 Atmosphären
0,200	95,5	103	95,5	103
0,300	100,5	108	100,0	108
0,350	101,5	107,5	101,5	107,5
0,400	100,0	107,5	100,5	106,5

(Eingegangen 2. Juni 1902.)

8. *Ueber die Farbenempfindlichkeit des Auges; von A. Pflüger.*

Dass die Empfindlichkeit des Auges für Licht verschiedener Wellenlängen verschieden ist, hat zuerst Hr. Ebert[1]) beobachtet. Er geht aus von der Entdeckung der Herren H.F. Weber[2]) und F. Stenger[3]), dass, entgegen dem Draper'schen Gesetz, sehr viele Körper schon bei niedrigeren Temperaturen als 500° C. beginnen, Licht auszusenden, und dass dieses Licht nicht von roter, sondern grauer Farbe ist; ferner von der Thatsache, dass viele Spectra der gasförmigen Nebelflecke nur die grünen Linien des Wasserstoffs und Stickstoffs zeigen. Es gelingt ihm, experimentell zu zeigen, dass das Auge empfindlicher ist für das grüne Licht, wie für die übrigen Wellenlängen, und darum in einem lichtschwachen Spectrum im allgemeinen nur das Grün wahrnehmen wird.

Die Details der Untersuchung sind die folgenden. Der Spalt eines Spectrometers wird von einer Lichtquelle erleuchtet. Das Auge blickt durch einen, in der Brennebene des Fernrohrobjectivs angebrachten Ocularspalt, der aus dem dort entworfenen reellen Spectrum einen schmalen Streifen ausblendet. Infolge dessen sieht es die Vorderfläche des Prismas in spectralem Lichte leuchten. Das Licht wird nun messbar geschwächt, bis das Auge absolut keinen Eindruck mehr empfängt, und der zugehörige Bruchteil der ursprünglichen Intensität bestimmt. Wiederholt man diese Messung für verschiedene Wellenlängen, so variirt dieser Bruchteil erheblich, so zwar, dass er im Grün ein Minimum erreicht. Kennt man dann noch die Energieverteilung im Spectrum der Lichtquelle, so kann man offenbar diejenigen relativen Energiemengen für die verschiedenen Wellenlängen bestimmen, die im Auge eben noch eine merkliche Empfindung auslösen. Dies ist die *eben untermerkliche* Schwelle der Empfindung.

1) H Ebert, Wied. Ann. **33.** p. 136. 1888.
2) H. F. Weber, Wied. Ann. **32.** p. 256. 1887.
3) F. Stenger, Wied. Ann. **32.** p. 271. 1887.

Es zeigt sich nun, dass dieser Schwellenwert kleiner ist, als der *eben übermerkliche*, d. h. das Auge vermag einen stetig sich vermindernden Lichtreiz bis zu einer Intensität hinab zu verfolgen, die kleiner ist, als diejenige Intensität, bei der ein neu auftauchender, und sich verstärkender Reiz zuerst empfunden wird. Es wird darum auch derjenige Bruchteil der Intensität gemessen, bei dem das Auge zuerst die Prismenfläche leuchten sieht, wenn die Intensität von Null allmählich ansteigt und das geometrische Mittel aus beiden als *eben merklicher* Schwellenwert bezeichnet.

Die Energieverteilung im Spectrum der benutzten Lichtquelle, einer Gasflamme, wird, entsprechend den damaligen Hülfsmitteln, auf sehr umständlichem Wege bestimmt. Es wird zunächst die Arbeit des Hrn. O. E. Meyer[1]) angezogen, der die Intensität des Gaslichtes spectrophotometrisch mit der der Sonne verglichen hatte. Aus den Bestimmungen des Hrn. Langley über die Energieverteilung im Sonnenspectrum konnte dann diejenige im Spectrum der Gasflamme abgeleitet werden. Es liegt auf der Hand, dass die Fehler hier ganz erhebliche werden können.

Die Messungen erfolgten für nur fünf verschiedene Wellenlängen, und für nur zwei Beobachter. Die Form der Curve konnte also nur ganz roh bestimmt, etwaige Unregelmässigkeiten ihres Verlaufes konnten kaum erkannt werden. Auch lässt sich aus der Thatsache der angenäherten Uebereinstimmung der Ergebnisse für die beiden Beobachter kein allgemeiner Schluss ziehen. Hierzu ist mehr Material erforderlich.

Eine andere Methode hat Hr. Langley[2]) angewandt. Er misst für verschiedene Wellenlängen die Intensität des Lichtes, bei der das Auge noch eben eine feine Druckschrift zu lesen vermag. Als Lichtquelle diente die Sonne, deren spectrale Energieverteilung bekannt ist. Hr. Langley vermeidet also die Hauptfehler der Ebert'schen Messungen, doch ist seine Methode wohl der Ebert'schen unterlegen. Er findet erheb-

1) O. E. Meyer, Zeitschr. f. angew. Elektricitätslehre 1. p. 320. 1879.

2) S. P. Langley, Phil. Mag. 5. 27. p. 1. 1889.

liche Verschiedenheiten zwischen den einzelnen Beobachtern. Die Curven zeigen für jede einzelne Versuchsperson ein glattes Ansteigen der Empfindlichkeit vom Rot und Violett bis zum Grün, können aber, da sie nur für sieben Punkte des Spectrums festgelegt sind, etwaige Unregelmässigkeiten kaum verraten. Die Einzelwerte zeigen im Rot Abweichungen bis zu 1000 Proc. von den Ebert'schen, soweit überhaupt eine Vergleichung zulässig ist.

Eine weitere Untersuchung stammt von Hrn. Abney.[1]) Er misst, sofern ich die Arbeit verstanden habe, denjenigen Bruchteil der Intensität der Lichtquelle, bei dem ein von ihr beleuchtetes Kartenblatt nicht mehr gesehen wird. Die Messungen sind nur an einer Person ausgeführt, und nicht auf die spectrale Energieverteilung bezogen; sie können also zur Vergleichung nicht in Betracht kommen.

Endlich hat A. König[2]) das Helligkeitsverhältnis verschiedener Regionen desselben Spectrums durch directe photometrische Vergleichung bestimmt. Die Messung erfolgte für verschiedene Intensitäten der Lichtquelle und diente der Untersuchung des Purkinje'schen Phänomens. Für uns kommt zur Vergleichung nur die Messungsreihe für die „untere Reizschwelle, Helligkeitsstufe *S*" in Betracht. Die spectrale Energieverteilung wurde berücksichtigt. Die Beobachtungen wurden für zwei Personen und für 14 Curvenpunkte gemacht, es wurde aber keine Unregelmässigkeit im Verlauf der Curven und keine erhebliche Differenz zwischen verschiedenen Augen gefunden. Vielmehr betont König, dass bei der unteren Reizschwelle (im Gegensatz zu den grösseren Helligkeiten) nur geringe individuelle Verschiedenheiten vorzukommen scheinen. Bei Beurteilung der Methode müssen alle Schwierigkeiten der Photometrie verschieden gefärbter Lichtquellen berücksichtigt werden.

Bei diesem Stande der Frage schien eine sorgfältige Neuuntersuchung wünschenswert, der ich mich auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. H. Kayser gern unterzog.

---

1) W. Abney, Proc. Roy. Soc. 49. p. 509. 1891.

2) A. König, Beiträge zur Psychologie und Physiologie der Sinnesorgane. Hamburg 1891.

Die Versuchsanordnung.

Maassgebend für diese waren die folgenden Gesichtspunkte. Erstlich sollte die Energieverteilung in dem Spectrum der benutzten Lichtquelle genau gemessen, zweitens die Empfindlichkeitscurve für eine möglichst grosse Anzahl von Curvenpunkten festgelegt, endlich eine grössere Anzahl von Versuchspersonen untersucht werden.

Als geeignetste Methode wurde die Ebert'sche benutzt, mit einigen, noch zu beschreibenden Abänderungen und Correctionen.

Die Lichtquelle sollte der Bedingung constanter Intensität, sowohl während der Dauer der Messung, als auch, wenn möglich, während der Dauer sämtlicher Versuche genügen. Sie sollte zweitens von solcher Stärke sein, dass ihre Energie auch im äussersten Violett noch gut gemessen werden könnte. Diesen Bedingungen schien die Nernst'sche Glühlampe am besten zu genügen, und sie hat sich in der That ausgezeichnet bewährt. Sie zeigte während der Dauer der Beanspruchung (30 bis 35 Brennstunden) keine erhebliche Aenderung ihrer Energiecurve.

Zu den Messungen sowohl der Energiecurve als auch der Empfindlichkeit des Auges diente dasselbe Instrument, ein sehr lichtstarkes Präcisionsspectrometer. Ich beschreibe zunächst die Versuchsanordnung für die Energiemessung.

Das Bild des Nernst'schen Glühfadens wird durch ein achromatisches Condensorsystem auf den Spalt des Spectrometers entworfen. Ein in den Gang der Strahlen gebrachtes, planparalleles Wassergefäss absorbirte die ultrarote Strahlung. Zum Abblenden der Strahlen diente nach dem Vorgange der Herren Rubens und Hagen[1]) bei den Messungen im Violett ein rotes Glas, bei den übrigen ein Metallschirm. Durch ersteres wird die diffuse rote Strahlung des äussersten Rot im Apparat, die eine dauernde Einwirkung auf das benutzte Thermoelement ausübt, nicht gehindert. Vertauscht man das rote Glas mit einem farblosen, so addirt sich zu dieser Ein-

1) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. p. 1. 1902.

wirkung, falls man im Violett misst, die Einwirkung der violetten Strahlen. Aus leicht ersichtlichen Gründen vermeidet diese Anordnung die, durch die diffuse rote Strahlung verursachten Fehler. Die Energiearme, diffuse Strahlung der anderen Spectralregionen aber kann dieser gegenüber vernachlässigt werden.

Das Fernrohr ist mit geschwärzten Metallblenden ausgestattet. In seiner Brennebene befindet sich der Ocularspalt, von gleicher Höhe, wie der Collimatorspalt (18 mm). Seine Breite war bei den Energiemessungen und den Augenbeobachtungen dieselbe, nämlich 0,60 mm. Bei gleicher Breite des Collimatorspaltes und der gewählten Dispersion des Prismas gelangte infolge dessen durch den Spalt die Energie aus einem Spectralbereich von

140 A.-E. bei $\lambda = 640\,\mu\mu$,
80 „ „ $\lambda = 540\,\mu\mu$,
55 „ „ $\lambda = 480\,\mu\mu$,
30 „ „ $\lambda = 410\,\mu\mu$.

Hinter dem Spalt wurde ein Ocular mit einer Rubens'schen Thermosäule angebracht, und das ganze Fernrohr mit einer dicken Watteschicht umhüllt. Als Galvanometer diente das du Bois-Rubens'sche Panzergalvanometer. Das Tragbrett desselben hing an dicken Gummischläuchen, diese wieder an Stahldrähten; die ganze Vorrichtung war zum Schutz gegen Luftzug in ein bis zur Decke des Zimmers reichendes Gehäuse eingebaut. Unter diesen Umständen ist die Ruhelage selbst in dem mangelhaften, starken Erschütterungen ausgesetzten Bonner Institut eine ausgezeichnete. Die benutzte Empfindlichkeit betrug, bei einem Scalenabstand von einem Meter, einem Spulenwiderstand von 2,7 Ohm und 8 Secunden Schwingungsdauer, 1630 Scalenteile pro $1 . 10^{-6}$ Amp.

Bei dieser Empfindlichkeit war der Ausschlag, bei 180 cm Scalenabstand, für die Wellenlänge 400 $\mu\mu$ ca. 7 Scalenteile, für $\lambda = 670\,\mu\mu$ ca. 1500 Scalenteile. Um die hohen Ausschläge im Rot messbar vermindern zu können, wurde ein rotirender Sector in den Strahlengang eingeschaltet. Der antreibende Elektromotor desselben befand sich in einem Eisengehäuse. Bei diesem Schutz und dem dreifachen Panzerschutz des Galvanometers betrug der Ausschlag des Galvanometers

infolge der Veränderung des magnetischen Feldes nur 1,5 Scalenteile, die Empfindlichkeit zeigte sich ungeändert.

Bei den Messungen blieben Collimator und Prisma, letzteres in der Minimumstellung, fest. Die Stellung des Fernrohres wurde verändert, um die verschiedenen Spectralpartien auf die Thermosäule projiciren zu können. Der Teilkreis war mit den Wasserstoff-, Helium-, Kalium-, Lithium-, Natrium-, Thalliumlinien geaicht.

Die folgende Tabelle enthält die, zu den einzelnen Wellenlängen gehörigen, corrigirten Galvanometerausschläge, also die Energiecurve desjenigen Lichtes, welches durch den Ocularspalt tritt. Nur diese interessirt uns in dieser Arbeit. Sie ist infolge der Reflexionen an den zahlreichen Glasflächen der Anordnung nicht identisch mit der vom Nernstbrenner ausgestrahlten. Die Messung wurde während der Dauer der Beobachtungen mehrmals, mit demselben Resultat, wiederholt.

Tabelle 1.

Die Energiecurve.

(Galvanometerausschläge e, Wellenlänge λ in $\mu\mu$.)

λ	717	671	639	609	583	561	542	525
e	2490	1525	940	688	509	370	268	193
λ	510	495	483	472	461	443	428	413
e	139	100	74	55	40,5	20,4	12,3	7,5

Ich gehe nun zur Beschreibung der Versuchsanordnung für die Augenuntersuchungen über. Damit das Auge durch den Ocularspalt die Prismenfläche gleichmässig erleuchtet sehe, muss der Collimatorspalt mit einem Milchglase bedeckt sein. Die selective Absorption desselben war vorher photometrisch bestimmt worden. Die Durchlässigkeit erwies sich im ganzen Spectrum constant, gleich 41,3 Proc., nur im äussersten Rot wuchs sie auf die folgenden Werte an:

für $\lambda = 671\ \mu\mu$: 46,2 Proc.,
für $\lambda = 717\ \mu\mu$: 49,5 Proc.

Mit diesen Werten wurde die Energiecurve auf diejenige Form corrigirt, die bei den Augenuntersuchungen in Betracht kam.

Eine weitere Correction ist durch die folgende Ueberlegung bedingt. Die zu den verschiedenen Spectralbezirken gehörigen, parallelen Strahlenbündel verlassen die vordere Prismenfläche unter verschiedenen Winkeln. Die Fläche erscheint im Blau schmäler, als in Rot, und dementsprechend wächst die *Flächen*helligkeit, bezogen auf die Helligkeit im Rot, mit abnehmender Wellenlänge. Um auf gleiche Verhältnisse zu reduciren, müssen wir also, wie eine einfache Ueberlegung zeigt, die Spaltbreiten mit dem Cosinus des Austrittswinkels der Strahlen aus dem Prisma dividiren.

Der Ocularspalt wurde bis auf die Höhe von $^3/_4$ mm verkürzt, seine Breite blieb ungeändert. Bei einer Fläche von ca. $^1/_2$ qmm war also die Ocularöffnung stets erheblich kleiner als die der im Dunkeln sehr weit geöffneten Pupille. Das Verhältnis der Energiemengen, die, durch den Ocularspalt tretend, hier das Auge, bei den Energiemessungen aber die Thermosäule treffen, ist unter diesen Umständen für alle Spectralbezirke genau dasselbe, — wenn man die geringe Krümmung des Spaltbildes, die bei Benutzung der ganzen Spaltlänge eintritt, nicht in Betracht zieht. Man kann also diese Verhältnisse direct in Rechnung setzen.

Die Verlängerung des Collimators bildet eine Photometerbank von 4 m Länge, auf der die Lichtquelle verschoben, und dadurch die Erleuchtung der Milchglasplatte geändert werden kann. Bei der grossen Differenz der Empfindlichkeit des Auges im Rot und im Grün erwies sich indessen diese Schwächungsmethode nicht als ausreichend. Zur weiteren Abschwächung wurde daher der rotirende Sector benutzt. Da dieser während der Rotation nicht verstellt werden konnte, musste die letzte Feineinstellung durch Verengerung der Spaltbreite vorgenommen werden. Die Verhältnisse wurden bei jeder Messung so gewählt, dass hierbei die Spaltbreite weder eine obere Grenze, nämlich die der Ocularspaltbreite, noch eine untere (etwa die Hälfte derselben) überschritt, die spectrale Zusammensetzung des ins Auge gelangenden Lichtbündels also möglichst wenig geändert wurde.

Bei den Messungen der Energiecurve durchsetzte das Licht dasselbe aus zwei dreifachen Steinheil'schen Linsen bestehenden

Condensor, und das Wassergefäss; es wurde also durch Reflexion ein wenig in seiner Zusammensetzung gegenüber der hier in Betracht kommenden geändert. Um diesen Verhältnissen möglichst nahe zu kommen, wurden bei den Augenbeobachtungen ausser der Milchglasplatte noch drei andere Glasplatten in den Strahlengang eingeschaltet.

Die Versuchsperson hielt sich zunächst 20 Minuten lang in völliger Dunkelheit auf, um die Netzhaut sich beruhigen zu lassen. Diese Zeit reichte, wie die Versuche ergaben, vollkommen aus. Dann wurde eine möglichst bequeme Stellung vor dem Apparat eingenommen, und Kopf und Fernrohr mit einem schwarzen Tuch lichtdicht verhangen. Selbstverständlich war der ganze Spectralapparat gleichfalls verhüllt.

Durch den Ocularspalt blickend, sieht der Beobachter die vordere Fläche des Prismas in spectralem Lichte leuchten. Von vornherein war die Intensität indessen schon so weit abgeschwächt, dass ein Farbeneindruck überhaupt nicht zu stande kam, und die Fläche nur in dem bekannten grauen Schimmer erschien. Nur im Rot wurde, in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen, von fast allen Personen die Farbe erkannt. Um die Aufmerksamkeit mehr zu erregen, war auf der Vorderfläche des Prismas eine schwarze Papierfigur angebracht, die sich schwarz vom hellen Hintergrunde abhob.

Bei der völligen Finsternis und dem schwachen Leuchten der Fläche war es für den Beobachter schwierig, die Pupille gerade vor die Ocularöffnung zu bringen. Um dies zu erleichtern, war über das Ocular ein Holzring gestülpt, dessen Rand sich mit leichtem Druck gegen die Umgebung des Auges legte.

Auf ein Zeichen der Versuchsperson wurde nun die Intensität so weit herabgemindert, bis das Auge absolut keinen Lichteindruck mehr empfing. Einzelne Beobachter brauchten dann das Auge nur zu schliessen und wieder zu öffnen, um wieder einen schwachen Schimmer wahrzunehmen. Es genügte dann eine geringe Verringerung der Spaltbreite, um auch diesen Eindruck verschwinden zu lassen. Diejenigen Personen, bei denen diese Art der Messung angewandt wurde, sind in den Tabellen besonders gekennzeichnet. Die Spaltbreite, Sectoreinstellung, und Entfernung der Lichtquelle auf der Photo-

meterbank liessen den Procentteil der ursprünglichen Intensität, bezogen auf die Entfernung 100 cm von der Milchglasscheibe, berechnen. Durch diese Messung wurde also die eben untermerkliche Reizschwelle bestimmt.

Um die eben übermerkliche Reizschwelle zu erhalten, müsste nun der Spalt wieder verbreitert werden, bis das Auge wieder einen Lichteindruck empfängt. Indessen habe ich diese Messung nicht ausgeführt, da sie mir bei der angewandten Methode ungenau erscheint. Wie erwähnt, ist es für den Beobachter schwer, die Pupille genau vor die Ocularöffnung zu bringen und dies ganz besonders, wenn das Feld nicht erleuchtet erscheint. Denn dann hat er nicht den mindesten Anhalt dafür, ob er auch wirklich durch die Oeffnung blickt. Die Intensität kann dann schon erheblich die Reizschwelle überschritten haben, wenn das Auge bei einer uncontrollirbaren, unbewussten Richtungsänderung plötzlich das Bild erblickt, und der Beobachter sein Erscheinen angiebt.

Bei der Messung der eben untermerklichen Reizschwelle kommt dieser Fehler nicht in Betracht, da der Beobachter das Feld wirklich sieht, und bis zu seinem Verschwinden verfolgt.

Nur auf diese eben untermerkliche Reizschwelle beziehen sich also meine Messungen. Hr. Ebert giebt an, dass beide Reizschwellen nur wenig voneinander abweichen. Möglicherweise ist dann die Form der Curven für beide die gleiche.

Der Durchmesser der leuchtenden Fläche erschien unter einem Gesichtswinkel von ca. 12 Grad; ihr Bild auf der Netzhaut überstieg also die Grösse des gelben Fleckes ganz erheblich (den gelben Fleck überdeckt bekanntlich das Bild eines Gegenstandes, dessen Durchmesser unter dem Gesichtswinkel 1^0 gesehen wird). Beim Verengern des Spaltes schien die ganze Fläche sich gleichmässig zu verdunkeln, besondere Erscheinungen, welche auf ein abweichendes Verhalten des gelben Fleckes gegenüber der umliegenden Netzhautpartien hinweisen könnten, wurden nicht bemerkt. Die Empfindung beim allmählichen Verschwinden des Lichteindruckes ist freilich zu unbestimmt, um daraus sichere Schlüsse ziehen zu können, und die Entscheidung, ob die in dieser Arbeit gemessene Empfindlichkeit sich nur auf den gelben Fleck oder auch auf die umliegenden Netzhautpartien bezieht, daher schwer zu erfüllen.

Es sei hier bemerkt, dass unter „Empfindlichkeit" die des Auges im ganzen, ohne Rücksicht auf selective Absorption in seinem Innern, verstanden wird, ebenso wie wir die Energie ohne Rücksicht auf die selective Absorption der Thermosäule bestimmt haben.

Trotz der geringen, nur wenige Secunden betragenden Dauer jeder Einzelmessung ist die Procedur für den Beobachter sehr anstrengend. Mehr wie 40—50 Einstellungen konnten in einer Sitzung nicht vorgenommen werden.

Das Fernrohr wurde nacheinander auf dieselben Wellenlängen eingestellt, wie bei den Energiemessungen. Bei jeder Einstellung wurden drei Ablesungen gemacht, und die ganze Reihe, mit je zwei Einstellungen für jede Wellenlänge, wieder rückwärts durchlaufen. Mit sehr wenigen Ausnahmen blieben die Ablesungen bei dieser Wiederholung innerhalb der Fehlergrenzen der ersten Messungen. Fanden Differenzen statt, so wurde die Messungsreihe verworfen. Die Fehler der Einzelmessungen sind naturgemäss sehr hoch. Sie können in seltenen Fällen 10 Proc. erreichen, betragen aber im Durchschnitt etwa 4 Proc. Einstellungen, die der Beobachter ohne Zögern, aus irgend einem subjectiven Grunde, als ungenau bezeichnete, wurden nicht notirt. Da die Versuchspersonen ohne Ausnahme in physikalischen Beobachtungen geschult waren, hat dies Verfahren gar keine Bedenken. Ich habe mich persönlich überzeugt, dass man im stande ist, sehr genau eine gute Beobachtung von einer durch Nachbilder, Flimmern, oder irgend welche andere subjective Erscheinungen gestörten zu unterscheiden.

Für ungeübte Versuchspersonen ist das Verfahren meines Erachtens überhaupt nicht zu empfehlen. Es müsste dann die Abänderung getroffen werden, dass die aus dem Spalt austretenden Strahlen eine weisse Fläche erleuchten, die alle Strahlen gleichmässig diffus reflectirt (Magnesiumoxyd)[1]), und diese Fläche im dunklen Raume betrachtet werden. Hier würde sich auch die eben übermerkliche Reizschwelle leicht bestimmen lassen.

Zur Beurteilung der Genauigkeit folgt in Tab. 1a eine vollständige Messungsreihe mittlerer Güte. Die Zahlen be-

1) A. König u. C. Dieterici, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1886.

deuten gemessene, (nicht auf Sectoröffnung 360° und 100 cm Entfernung reducirte) Spaltbreiten in Hundertstel Millimetern. Die drei Zahlen links wurden auf dem Hin-, die zwei Zahlen rechts auf dem Rückweg, beim Durchlaufen der Reihe von 525 bis 443, gewonnen.

Tabelle 1a.

Vollständige Messungsreihe.

(G. III der Tab. 2.)

$\lambda =$	525		510		495		483		472		461		443	
	53	49	46	47	59	63	57,5	53	49	44,5	45	46	43	41,5
	52,5	49	45,5	46	59	58	62	56	47	47	43	44	41	42,5
	51		46		63		56		49		42		41	

Resultate.

Die fünf Messungen der Spaltbreite in jedem Spectralbezirk, für die der Lichteindruck verschwand, wurden zunächst zu einem Mittel vereinigt, und auf die Normalentfernung der Lichtquelle (100 cm) und auf die Sectoröffnung 360° (d. h. Abblendung Null) reducirt. Die so gewonnenen Werte s sind in der Tab. 2, in Hundertstel Millimetern ausgedrückt, angegeben. Schon bei diesen Werten tritt die hohe Empfindlichkeit (nämlich geringe Spaltbreite) im Grün hervor, trotzdem im Spectrum der Lichtquelle die Energie der roten Strahlen erheblich höher ist. Durch Vergleich mit der Energiecurve wird nun derjenige Spectralbezirk ermittelt, für den die Spaltbreite, bezogen auf eine constante, eindringende Energiemenge die kleinste, die Empfindlichkeit des Auges also die absolut grösste ist. Die zugehörige Spaltbreite sei s, der zugehörige Galvanometerausschlag (Ordinate der Energiecurve) e. Gelten analog s' und e' für einen anderen Spectralbezirk, so giebt uns der Ausdruck

$$\frac{s'e'}{se} = \sigma$$

direct diejenige Energiemenge, bezogen auf die Energie e als Einheit, welche in dem anderen Spectralbezirk nötig ist, damit das Auge gerade noch einen Lichteindruck empfängt.

Die reciproken Werte $1/\sigma$ können dann als ein Maass der Empfindlichkeit des Auges für jeden Spectralbezirk gelten. Man findet sie in der Tab. 3. In beiden Tabellen 2 und 3 stehen am Kopf jeder Verticalreihe die Wellenlängen, am Anfang jeder Horizontalreihe die Anfangsbuchstaben der Namen der Beobachter mit Angabe des Lebensalters. Die römischen Ziffern bezeichnen die Versuchsreihen verschiedener Tage. Die Sternchen * bezeichnen diejenigen Personen, die nach kurzem Schliessen des Auges wieder einen Lichteindruck empfangen (vgl. oben).

Trägt man die Wellenlängen als Abscissen, die zugehörigen $1/\sigma$ als Ordinaten auf, so erhält man die Empfindlichkeitscurven der Figg. 1—9 — wohlgemerkt, bei den Schwellenwerten der Reizempfindlichkeit. Diese Curven sind verschieden von denjenigen, die man erhalten würde, wenn man die relative Empfindlichkeit des Auges gegenüber höheren Intensitäten messen wollte. Hier tritt das Purkinje'sche Phänomen auf, d. h. bei gleichen absoluten Intensitäten eines roten und eines blauen Feldes erscheint das rote Feld heller bei hohen, dunkler bei niederen Intensitäten, als das blaue.

Vergleicht man die Werte einer Verticalreihe der Tab. 2, so fällt die ausserordentliche Verschiedenheit der verschiedenen Augen auf. Je kleiner die Zahl, um so grösser die Empfindlichkeit des betreffenden Beobachters. Aber auch bei jedem einzelnen Beobachter variirt die Empfindlichkeit an verschiedenen Tagen. Zweifellos hängt dies mit der körperlichen Disposition und damit zusammen, ob die betreffende Person in den letzten Tagen das Auge mehr oder weniger anstrengen musste. Man betrachte z. B. die Zahlen für die Person A. II und III stimmen leidlich überein, I dagegen zeigt eine doppelt so geringe Empfindlichkeit. Zwischen II und III lag ein Zeitraum von 2 Wochen, in den die Pfingstferien fielen. Am ersten Tage nach Wiederbeginn des Semesters wurde A. untersucht. Es zeigte sich, dass die Ruhe der Ferien (A. hatte nach seiner Angabe sehr viel geschlafen) die Empfindlichkeit ganz ausserordentlich gesteigert hatte. Die reducirte Spaltbreite betrug für $\lambda = 525\ \mu\mu$ ca. 0,001; die Empfindlichkeit war also 110 mal höher als bei Versuch I, und 59 mal höher als bei Versuch II. Da der Sector dabei auf 1^0 Oeffnung, der Spalt auf $^3/_{100}$ mm ver-

engert werden musste, war die Genauigkeit der Messung zu gering. Als sie zwei Tage später mit einer verbesserten Einrichtung wieder aufgenommen werden sollte, ergab sich die Reihe III, die Empfindlichkeit war also ungefähr auf die der Reihe II zurückgegangen. Weiter ist bei A. die grosse Empfindlichkeit im Rot bemerkenswert. Sie lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass A. in den letzten Monaten ausschliesslich in der Dunkelkammer bei rotem Licht gearbeitet hatte.

Während Tab. 2 uns die *absolute* Empfindlichkeit der verschiedenen Personen, bezogen auf dieselbe Lichtquelle, veranschaulicht, finden wir in Tab. 3 und in den Figg. 1—9 (jeder Versuchsreihe entspricht eine Curve, gewonnen durch directe Verbindung zweier aufeinander folgender Punkte) die Werte der *relativen* Empfindlichkeit jeder einzelnen Person, bezogen auf den höchsten Wert als Einheit. Sie variiren gleichfalls von Person zu Person, und bei jeder Person an den verschiedenen Tagen. Man vergleiche wieder die Curven für A., bei denen dies besonders stark hervortritt. A. zeigt in I und II ein deutliches doppeltes Maximum, das aber in III verschwunden ist. Auch die Stelle grösster Empfindlichkeit ist bei I eine andere als bei II. Noch evidenter zeigt sich eine solche Verschiebung bei Sch., der zwischen I und II einen starken Schnupfen durchzumachen hatte. Ich lege Wert darauf, zu betonen, dass diese Abweichungen völlig ausserhalb der Beobachtungsfehler liegen. Nur La. zeigt befriedigende Uebereinstimmung in drei Versuchsreihen.

Der ursprüngliche Plan, die Beobachtungen verschiedener Tage zu einer Curve zu vereinigen, musste aus diesen Gründen ganz aufgegeben werden. Nur die Reihen La. I und G. I sind auf das Mittel der übrigen bezogen, um sie nicht wegwerfen zu müssen. In der Tab. 3 ist nur der Vollständigkeit halber das Mittel für jede Person angegeben. Da die schnelle Ermüdung der Beobachter nicht erlaubte, sämtliche Punkte der Curve in einer Sitzung durchzumessen, habe ich nur in der ersten Sitzung die Messungen in grossen Sprüngen auf das Rot und Violett ausgedehnt, und später nur den mir vorläufig interessantesten Teil von $\lambda = 542\,\mu\mu$ bis $\lambda = 443\,\mu\mu$ genauer festgelegt.

Tabelle 2.

Die Spaltbreiten *s*.

Beobachter		717	671	639	609	583	561	542	525	510	495	483	472	461	452	443	435	428	421	413
La.* 22 J.	I	230	—	25,8	—	0,71	—	0,59	—	0,78	—	0,54	—	1,15	—	3,54	—	20,6	—	144
„	II	—	46	—	3,7	—	0,39	—	0,12	—	0,36	—	0,72	—	3,3	—	11,3	—	27,1	—
„	III	—	—	—	—	—	—	—	0,071	0,11	0,20	0,33	0,53	0,92	2,28	—	—	—	—	—
Ha.* 31 J.	I	233	54,4	—	2,8	—	0,36	—	0,16	—	0,35	—	1,0	—	2,27	—	7,4	—	21	—
„	II	—	—	—	—	—	—	—	0,17	0,18	—	0,95	—	1,86	—	3,38	—	9,55	—	55
„	III	—	—	—	—	—	—	0,12	0,044	0,075	0,113	0,21	0,39	0,78	—	2,42	—	—	—	—
„	IV	—	—	—	—	—	—	0,062	0,034	0,051	0,095	0,17	0,32	0,45	—	1,63	—	—	—	—
G.* 23 J.	I	178	—	19,3	—	0,42	—	0,19	0,13	0,15	—	0,60	—	1,30	—	4,8	—	25	—	181
„	II	—	—	—	—	—	—	—	0,21	0,16	0,22	0,51	0,74	1,34	—	3,3	—	—	—	—
„	III	—	—	—	—	—	—	—	0,18	0,16	0,21	0,61	0,75	1,40	—	2,7	—	—	—	—
„	IV	—	—	—	—	—	—	0,17	0,19	0,16	0,17	0,55	0,76	1,31	—	3,3	—	—	—	—
„	V	—	—	—	—	—	—	0,40	0,18	0,17	0,20	0,60	1,14	1,82	—	4,56	—	—	—	—
	VI	—	—	—	—	—	—													

Cl.* 25 J.		86	—	58	—	0,42	—	0,18	0,12	0,14	0,86	0,84	—	1,65	—	8,3	—	20	—	88
M. 22 J.	I	244	—	18	—	0,69	—	0,21	0,11	0,21	0,89	0,45	—	0,86	—	3,6	—	34	—	163
„	II	—	—	—	—	—	—	—	0,21	0,35	0,57	0,68	0,98	1,9	—	5,5	—	—	—	—
„	III	—	—	—	—	—	—	—	0,37	0,58	0,99	0,99	1,45	2,0	—	4,9	—	—	—	—
„	IV	—	—	—	—	—	—	0,38	0,25	0,44	0,72	0,95	1,27	3,0	—	6,1	—	—	—	—
He.* 24 J.		—	—	—	—	—	—	—	0,11	0,12	0,21	0,44	0,68	0,66	—	4,4	—	—	—	—
K.* 49 J.	I	—	—	—	—	—	—	—	0,043	0,052	0,058	0,47	0,43	0,69	—	2,8	—	—	—	—
„	II	—	—	—	—	—	—	0,051	0,038	0,039	0,058	0,21	0,32	0,55	—	2,8	—	—	—	—
Sch.* 23 J.	I	216	—	24	—	0,72	—	0,21	0,097	0,20	0,33	0,56	—	0,80	—	2,4	—	28	—	76
„	II	—	—	—	—	—	—	0,18	0,090	0,079	0,090	0,11	0,22	0,53	—	2,7	—	—	—	—
A. 22 J.	I	23	—	3,8	—	0,23	—	0,25	0,11	0,096	0,17	0,39	—	0,57	—	3,6	—	9,4	—	37
„	II	—	—	—	—	—	—	—	0,059	0,042	0,043	0,092	0,11	0,22	—	0,73	—	—	—	—
„	III	—	—	1,5	—	0,25	—	0,05	0,045	0,040	0,048	0,079	0,15	0,36	—	1,34	—	—	—	—
E.* 29 J.	I	—	—	—	—	—	—	0,082	0,038	0,066	0,10	0,14	0,18	0,32	—	0,90	—	7,6	—	38
„	II	—	—	—	—	0,22	—	0,057	0,047	0,046	0,050	0,14	—	0,33	—	0,69	—	8,8	—	40

Tabelle 3.

Die Empfindlichkeit des Auges, dargestellt durch die Werte $1/\sigma$.

Beobachter	717	671	639	609	583	561	542	525	510	495	483	472	461	452	443	435	428	421	413
La.* 22 J. I	0,00004	—	0,00094	—	0,063	—	0,44	—	0,93	—	0,57	—	0,49	—	0,31	—	0,09	—	0,02
„ II	—	0,00032	—	0,009	—	0,16	—	1	—	0,64	—	0,57	—	0,23	—	0,13	—	0,037	—
„ III	—	—	—	—	—	—	—	1	0,93	0,68	0,56	0,47	0,37	—	0,29	—	—	—	—
Mittel	0,00004	0,00032	0,00094	0,009	0,063	0,16	0,44	1	0,93	0,66	0,57	0,52	0,43	0,23	0,30	0,13	0,09	0,037	0,02
Ha.* 31 J. I	0,00005	0,00038	—	0,017	—	0,24	—	1	—	0,90	—	0,56	—	0,46	—	0,27	—	0,17	—
„ II	—	—	—	—	—	—	—	0,78	1	—	0,36	—	0,34	—	0,37	—	0,22	—	0,06
„ III	—	—	—	—	—	—	0,27	1	0,81	0,75	0,55	0,39	0,27	—	0,17	—	—	—	—
„ IV	—	—	—	—	—	—	0,39	1	0,92	0,69	0,53	0,37	0,36	—	0,20	—	—	—	—
Mittel	0,00005	0,00038	—	0,017	—	0,24	0,33	0,95	0,91	0,72	0,48	0,44	0,32	0,46	0,25	0,27	0,22	0,017	0,06
G.* 23 J. I	0,00004	—	0,0011	—	0,093	—	0,39	0,79	0,96	1	0,45	—	0,38	—	0,20	—	0,069	—	0,015
„ II	—	—	—	—	—	—	—	0,55	0,97	1	0,58	0,54	0,41	—	0,33	—	—	—	—
„ III	—	—	—	—	—	—	—	0,60	0,93	1	0,47	0,51	0,37	—	0,39	—	—	—	—
„ IV	—	—	—	—	—	—	0,38	0,45	0,75	1	0,42	0,41	0,32	—	0,25	—	—	—	—
„ V	—	—	—	—	—	—	0,19	0,58	0,88	1	0,46	0,33	0,28	—	0,22	—	—	—	—
„ VI	—	—	—	—	—	—	0,13	0,52	0,73	1	0,23	0,22	0,17	—	0,13	—	—	—	—
Mittel	0,00004	—	0,0011	—	0,097	—	0,28	0,59	0,88	1	0,44	0,40	0,32	—	0,25	—	0,069	—	0,015

[illegible]	0,00009	—	[illegible]	—	[illegible]														
M.* 22 J. I	0,00003	—	0,0021	—	0,058	—	0,86	1	0,62	0,52	0,61	—	0,59	—	0,28	—	0,049	—	0,017
„ II	—	—	—	—	—	—	—	1	0,83	0,72	0,88	0,76	0,52	—	0,36	—	—	—	—
„ III	—	—	—	—	—	—	—	1	0,88	0,72	0,97	0,89	0,87	—	0,71	—	—	—	—
„ IV	—	—	—	—	—	—	0,88	1	0,78	0,66	0,68	0,69	0,40	—	0,39	—	—	—	—
Mittel	0,00003	—	0,0021	—	0,058	—	0,87	1	0,78	0,66	0,79	0,78	0,59	—	0,44	—	0,049	—	0,017
He.* 24 J.	—	—	—	—	—	—	—	0,77	1	0,79	0,51	0,44	0,61	—	0,17	—	—	—	—
K.* 49 J. I	—	—	—	—	—	—	—	0,69	0,80	1	0,17	0,24	0,21	—	0,097	—	—	—	—
„ II	—	—	—	—	—	—	0,89	0,74	1	0,92	0,35	0,31	0,24	—	0,095	—	—	—	—
Mittel	—	—	—	—	—	—	0,89	0,72	0,90	0,96	0,26	0,28	0,23	—	0,096	—	—	—	—
Sch.* 23 J. I	0,00004	—	0,0009	—	0,051	—	0,38	1	0,67	0,57	0,45	—	0,57	—	0,39	—	0,054	—	0,033
„ II	—	—	—	—	—	—	0,16	0,45	0,71	0,87	1	0,64	0,36	—	0,14	—	—	—	—
A. 22 J. I	0,00023	—	0,0038	—	0,12	—	0,20	0,66	1	0,78	0,46	—	0,58	—	0,18	—	0,12	—	0,048
„ II	—	—	—	—	—	—	—	0,38	0,74	1	0,63	0,74	0,48	—	0,29	—	—	—	—
„ III	—	—	0,0034	—	0,088	—	0,36	0,55	0,87	1	0,81	0,57	0,38	—	0,18	—	—	—	—
E.* 29 J. I	—	—	—	—	—	—	0,34	1	0,81	0,71	0,72	0,75	0,58	—	0,40	—	0,079	—	0,026
„ II	—	—	—	—	0,044	—	0,32	0,54	0,78	1	0,47	—	0,38	—	0,35	—	0,046	—	0,017

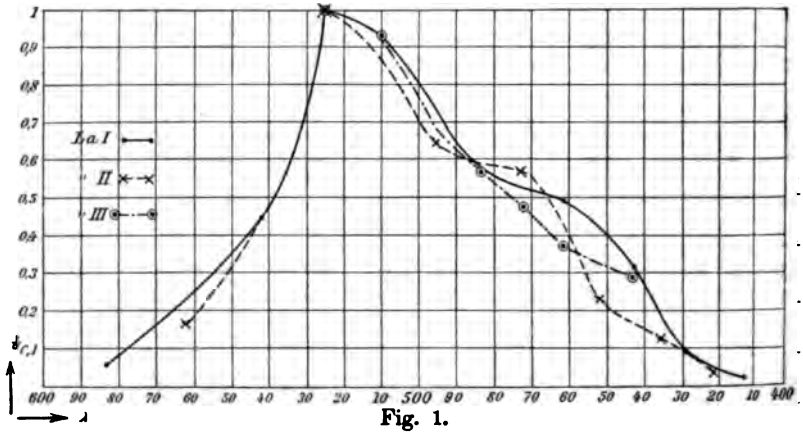


Fig. 1.

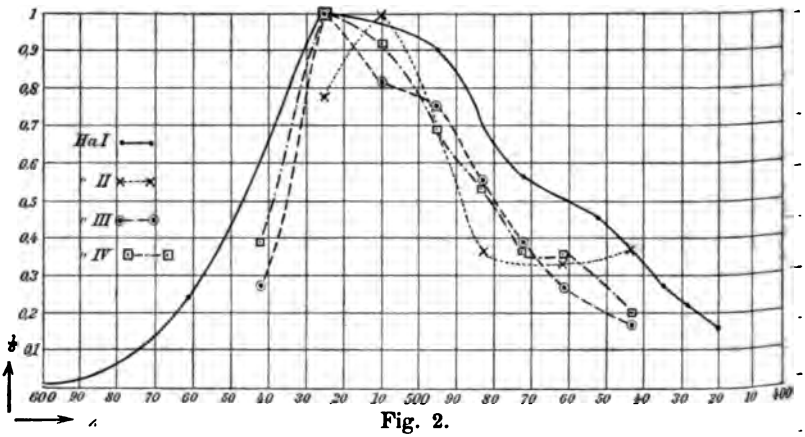


Fig. 2.

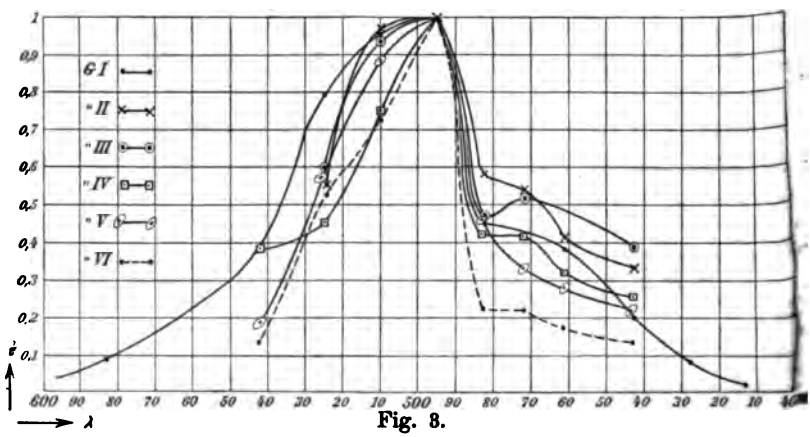


Fig. 3.

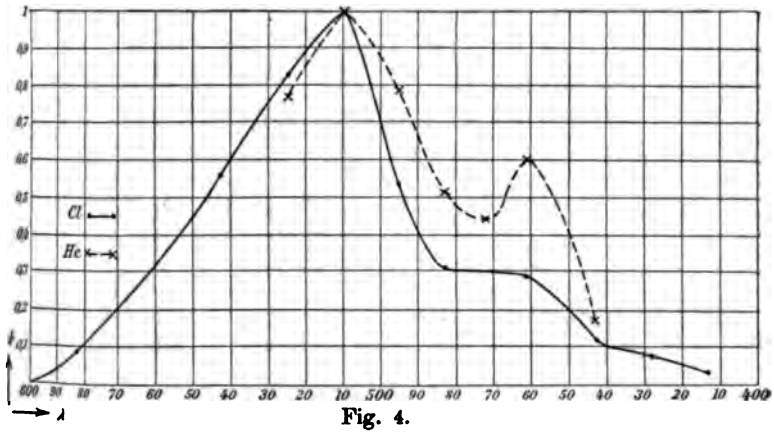


Fig. 4.

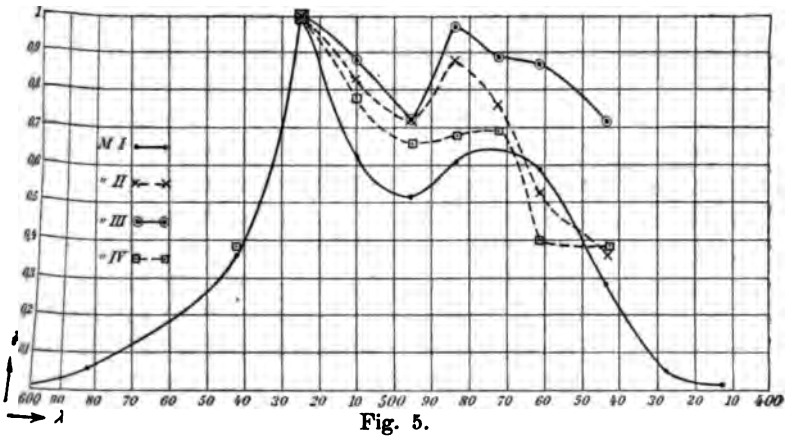


Fig. 5.

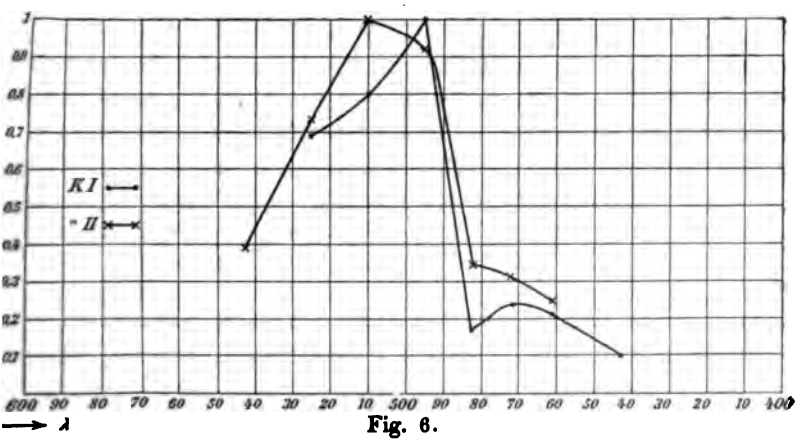


Fig. 6.

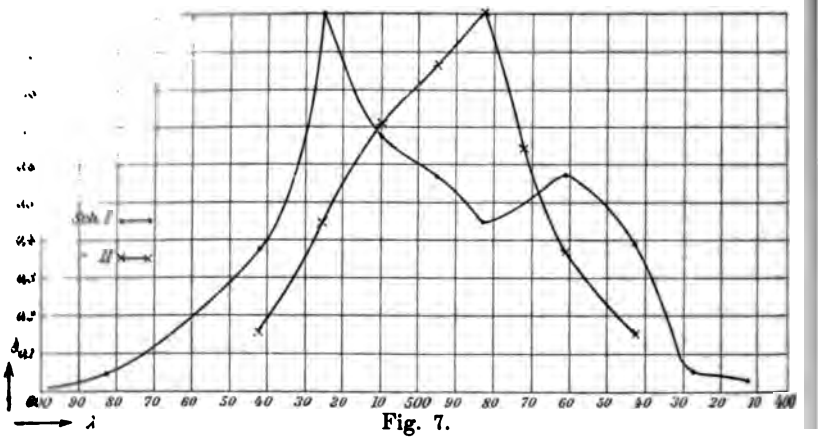


Fig. 7.

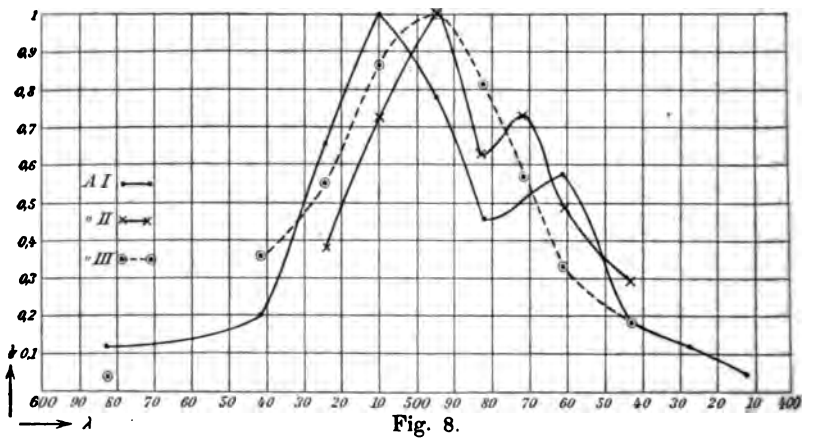


Fig. 8.

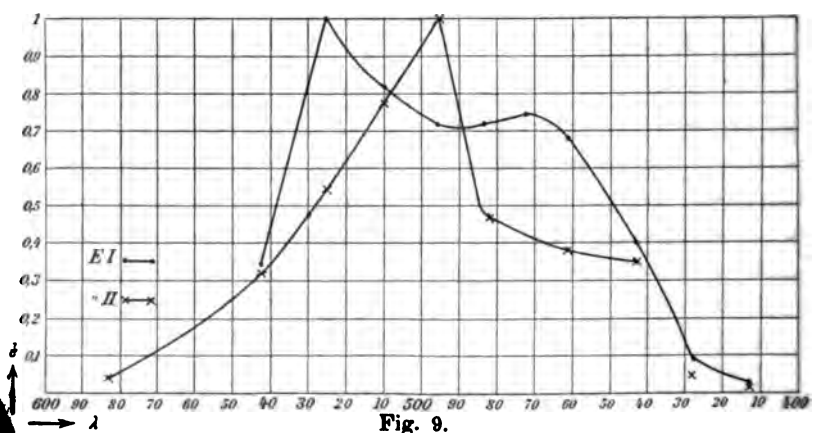


Fig. 9.

Es zeigt sich für diesen Teil das schon oben angedeutete Ergebnis, dass einzelne Personen ein deutlich ausgeprägtes Doppelmaximum besitzen. Bei M. tritt dies in vier Reihen klar hervor, so sehr auch die Form der Curven sich ändert. Bei A. findet es sich nur in den Reihen I und II, in Reihe III ist es verschwunden. Auffallend ist bei allen Personen der colossale Unterschied der Empfindlichkeit im Rot und Grün, der das Verhältnis 1:33000 für $\lambda = 717$ erreichen kann.

Zum Vergleich gebe ich noch die Resultate der früheren Beobachter, sämtlich auf die in dieser Abhandlung benutzte Darstellungsweise umgerechnet (vgl. Tab. 4—6, p. 206).

Die Grauglut des schwarzen Körpers.

Es ist von Interesse, die Resultate dieser Untersuchung zu einer Berechnung der Weber'schen Phänomene zu verwenden. Nach Hrn. Emden[1]), der die Versuche Weber's sorgfältiger wiederholte, beginnt das Kupferoxyd bei 415° C. graues Licht auszusenden. Die Energiecurve des Kupferoxyds bei dieser Temperatur können wir angenähert bestimmen, wenn wir die Messungen des Hrn. Paschen[2]) über die Energieverteilung im Spectrum des schwarzen Körpers bei niederen Temperaturen extrapoliren. Vergleichen wir diese Energiecurve mit der Empfindlichkeitscurve der Person La., die ja bei drei verschiedenen Messungen ziemlich dieselbe war, so finden wir, dass die Energie des Spectralbereiches 583, bezogen auf die Empfindlichkeit von La., die relativ grösste ist. Wir können dann annehmen, dass dieses Licht bei der Temperatur 415° *allein* empfunden wird, während die Energien der übrigen Spectralbereiche die untere Reizschwelle noch nicht erreicht haben. Aus den Versuchsdaten berechnen wir diese Verhältnisse, setzen die Energie für 583 gleich 1, und bekommen für die übrigen Wellenlängen die Zahlen der ersten Horizontalreihe in Tab. 7. Dieselben geben die Bruchteile

1) R. Emden, Wied. Ann. **36**. p. 214. 1889.

2) F. Paschen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 405. 1899.

Tabelle 4.

Messungen von H. Ebert.

Beobachter	675 $\mu\mu$	590 $\mu\mu$	530 $\mu\mu$	500 $\mu\mu$	470 $\mu\mu$
S.	0,04	0,066	1	0,77	0,38
E.	0,03	0,060	1	0,50	0,25

Tabelle 5.

Messungen von S. P. Langley.

Beobachter	768	750	700	650	600	550	500	450	400	380	340
S. P. L.	—	—	0,005 6	0,10	0,67	1	0,26	0,06	—	—	—
F. W. V.	0,000 001	0,000 009	0,000 63	0,004 5	0,070	0,74	1	0,19	0,013	0,002 1	0,000 65
B. E. L.	—	0,000 004	0,000 9	0,008 8	0,115	0,62	1	0,37	0,014	0,000 3	0,000 0
E. M.	—	—	0,004 9	0,018	0,24	0,85	1	0,60	0,080	—	—

Tabelle 6.

Messungen von A. König.

Beobachter	670	650	625	605	590	575	555	535	520	505	490	470	450	430
A. K.	0,000 19	0,000 47	0,003 8	0,015	0,045	0,12	0,36	0,75	0,98	1	0,86	0,50	0,23	0,047
R. R.	0,000 17	0,000 56	0,004 8	0,019	0,033	0,12	0,33	0,60	0,83	1	0,75	0,50	0,26	0,059

ır Minimalenergie (bei welcher zuerst ein Reiz empfunden ird) an, wenn diese Minimalenergie gleich 1 gesetzt wird.

Nun berechnen wir für die höheren Temperaturen 430°, 50°, 470° und 525° die Zunahme der Energie jeder Spectral-gion, wie die Ziffern der folgenden Horizontalreihen sie an-ben. Sowie die Energie den Wert 1 erreicht hat, wird sie a Auge von La. empfunden. In jeder Horizontalreihe be-ichnen darum die fett gedruckten Zahlen, die grösser als 1 nd, den Teil des Normalspectrums, welches bei der zu-hörigen Temperatur gesehen wird. Die erste Empfindung itt bei 415° im Gelb (583) auf. Bei 430° hat sich das pectrum nach links bis zum Orange, nach rechts bis ins rün (525) verbreitert. Bei 450° wird das Hellrot (671) und rünblau (525) einbegriffen. Erst bei 470° wird das äusserste ot sichtbar. Bei 525° ist das ganze Spectrum bis ins Blau schienen. Die Zahlen spiegeln also den Verlauf der Er-heinung, wie ihn Hr. Weber[1]) beobachtet hat, sehr gut ieder, wenn sie auch der Extrapolation der Energiecurve alber nur angenähert richtig sein können.

Tabelle 7.

λ =	703	671	639	609	583	561	542	525	510	495	483
415°	0,12	0,28	0,22	0,53	1	0,74	0,65	0,50	0,17	0,04	0,01
430	0,22	0,54	0,44	1,1	2,2	1,6	1,5	1,2	0,4	0,1	0,03
450	0.5	1,3	1,1	2,8	5,7	4,5	4,2	3,5	1,2	0,3	0,1
470	1,05	2,9	2,6	6,8	14,3	11,8	11,3	9,7	3,5	0,9	0,3
525	6,9	21	20	61	140	128	130	123	48	14	5

Schlussergebnis.

Die absolute und die relative Farbenempfindlichkeit des Auges, emessen bei den Schwellenwerten der Reizempfindung, ist grossen ıdividuellen Verschiedenheiten, und, bei demselben Auge, grossem Vechsel unterworfen. Die Empfindlichkeit ist am grössten für en Spectralbereich $\lambda = 495\,\mu\mu$ bis $\lambda = 525\,\mu\mu$. Sie kann für

1) H. F. Weber, l. c. p. 260.

$\lambda = 717\,\mu\mu$, den 33000ten, für $\lambda = 413\,\mu\mu$ den 60ten Teil des Wertes im Grün betragen.

Den Herren Prof. Dr. H. Kayser, Dr. A. Hagenbach, Dr. Eversheim, Morris-Airey, K. Langenbach, J. Giesen, R. Schue, Schmidt, P. Hermesdorf, J. Müller, J. Clodius spreche ich auch an dieser Stelle den besten Dank für ihre freundliche Unterstützung bei der vorstehenden Arbeit aus.

Bonn, Physik. Institut der Universität, im Mai 1902.

(Eingegangen 5. Juni 1902.)

Vacuumthermoelemente als Strahlungsmesser; von Peter Lebedew.

Bei einer früheren Untersuchung über kurze elektrische ellen[1]) habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass ein ermoelement, welches sich im Vacuum befindet, eine wesentlich höhere Empfindlichkeit für Bestrahlung aufweist wie in ift — eine Erscheinung, die ohne weiteres auf die von Kundt d Warburg[2]) beobachtete Verminderung der Abkühlungsschwindigkeit im Vacuum zurückzuführen ist. Auf ein vorilhaftes Verhalten eines Bolometers im Vacuum hat gelegentlich W. Wien[3]) hingewiesen und neuerdings hat Kempfartmann[4]) ein Hitzdrahtinstrument im Vacuum untersucht.

Die erheblichen praktischen Vorteile der Vacuumthermoemente haben mich veranlasst, deren Untersuchung wieder fzunehmen und quantitativ zu verfolgen; diese Untersuchung streckt sich sowohl auf Thermoelemente, welche nach Nobiliellonі (1835) für Messungen der Licht- und Wärmestrahlung nen, sowie auf solche, welche nach Klemenčič[5]) für Mesngen von elektrischen Schwingungen verwendet werden.

Bei allen Versuchen diente zur Evacuirung eine Kahlum'sche Pumpe; bei äussersten Verdünnungen wurde das ftresiduum durch Quecksilberdampf verdrängt und dann r Quecksilberdampf durch Kohlensäureschnee condensirt.[6]) möge hier noch ausdrücklich bemerkt werden, dass ein ockengefäss mit Phosphorsäureanhydrid in das zu evacuirende stem unbedingt eingeschaltet werden muss, da Spuren von asserdampf im Vacuum die Resultate stark beeinträchtigen.[7])

1) P. Lebedew, Wied. Ann. **56.** p. 12. 1895.
2) A. Kundt u. E. Warburg, Pogg. Ann. **156.** p. 203. 1875.
3) W. Wien, Ann. d. Phys. **5.** p. 425. 1901.
4) K. Kempf-Hartmann, Physik. Zeitschr. **3.** p. 109. 1901.
5) I. Klemenčič, Wied. Ann. **42.** p. 416. 1891; **45.** p. 78. 1892.
6) Näheres über die Apparate und das Verfahren vgl. meine Arbeit den Ann. d. Phys. **6.** p. 444. 1901.
7) Vgl. auch A. Kundt u. E. Warburg, l. c. p. 202.

Fig. 1 veranschaulicht zwei Vacuumthermoelemente für Messungen der Lichtstrahlung. Die Thermoelemente von *Platin* und *Constantan* wurden aus Drähten von 0,025 mm Durchmesser[1]) zusammengedrillt, die Platinenden um dicke Platinzuleitungen herumgewunden und die Verdrillungsstellen galvanisch schwarz platinirt. Ein Element befand sich in dem engen Glasrohr ($d = 8$ mm), das andere im Glasballon ($D = 5$ cm); bei diesen Elementen liess sich der Einfluss der Gefässdimensionen untersuchen. Das Licht, welches aus einem kleinen, durch eine Hefnerlampe H[2]) beleuchteten Diaphragma D heraustrat, eine dicke Glasplatte G durchsetzte und durch einen Fallschirm F abgeblendet werden konnte, wurde durch die Linsen L_1 und L_2 zu zwei reellen Diaphragmenbildern vereinigt, welche auf je eine Verbindungsstelle der Thermoelemente fielen; durch eine Wippe (in Fig. 1 nicht abgebildet) konnte das eine oder das andere Element in den Stromkreis eines empfindlichen Galvanometers eingeschaltet werden. In dem seitlichen Ansatze befand sich ein Quecksilbertropfen Q; der Ansatz konnte erwärmt bez. abgekühlt werden.

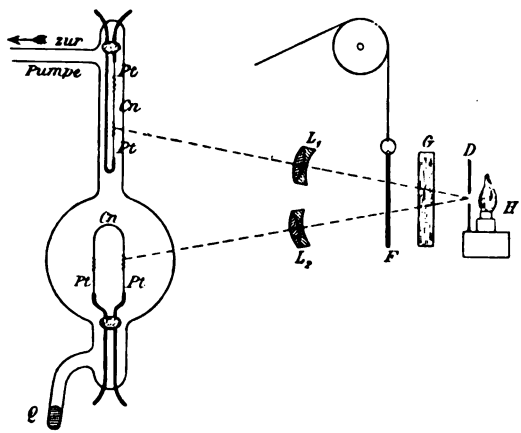


Fig. 1.

Fig. 2 stellt ein Vacuumthermoelement dar, welches für Messungen von elektrischen Schwingungen bestimmt ist. Das Thermoelement ist aus *Platin-Constantandrähten* ($d = 0{,}025$ mm) gebildet; die Abweichung von der ursprünglichen Form von Klemenčič (l. c.) besteht nur darin, dass der dünne Constantandraht im Galvanometerkreise nicht direct mit der dicken

1) Bezogen von Hartmann & Braun, Frankfurt a/M.

2) Um das Flackern der Hefnerlampe zu vermeiden, wurde über die Lampe ein kleiner Cylinder aus Metallgaze gestülpt.

Platinzuleitung, sondern unter Zwischenschalten eines dünnen Platindrahtes verbunden ist: hierdurch ist die Nullpunktsverschiebung, welche von dem langsamen Wärmeausgleich in dicken Zuleitungen herrührt, vermieden. Der ganze Apparat war in eine Glaskugel ($D = 3$ cm) eingeschmolzen; in dem seitlichen Ansatzrohre befand sich ein Quecksilbertropfen Q.

Der erwärmende Wechselstrom (50 Perioden) wurde von der städtischen Centrale geliefert und durch Abzweigen bez. Ballastwiderstände geschwächt. Die Galvanometerempfindlichkeit konnte durch den Ballastwiderstand B (bei starker Evacuirung) entsprechend verringert und in üblicher Weise durch

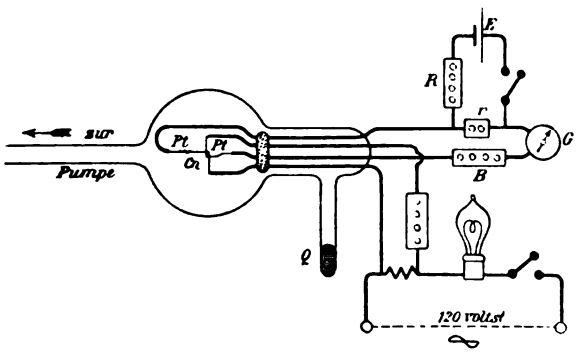


Fig. 2.

Abzweigen von einem Normalelement E durch die Widerstände R und r bei *jeder* Messungsreihe bestimmt werden.

Bei sämtlichen Versuchen wurde die Erwärmung durch Bestrahlung bez. durch Wechselströme immer 1 Min. lang fortgesetzt und durch 1 Min. lange Pausen unterbrochen: es wurde stets die *stationäre* Einstellung des Galvanometers beobachtet. Alle Beobachtungen begannen und endigten bei *Atmosphärendruck*: die Galvanometerablenkungen für diesen Gasdruck gelten als *Einheit der Empfindlichkeit* des betreffenden Thermoelementes.

Für jedes Vacuumthermoelement wurden die einzelnen Beobachtungen verschiedener Messungsreihen auf eine constante Galvanometerempfindlichkeit reducirt, hierauf wurden sie auf dasselbe Coordinatenpapier aufgetragen und durch eine glatte Curve verbunden.[1]) Diese Versuchsergebnisse sind in

1) Sämtliche Messungsreihen stimmten innerhalb 5 Proc. miteinander überein.

Fig. 3 angeführt, wobei die Galvanometerausschläge als Or naten und der besseren Uebersichtlichkeit wegen die *Logarithm*

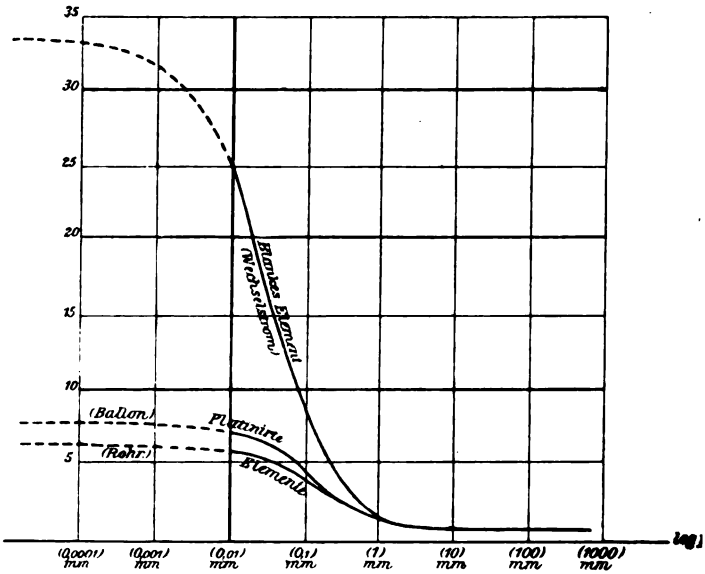


Fig. 3.

der Drucke als Abscissen aufgetragen sind.[1]) Die Tabelle ste die aus den Curven abgelesenen Resultate dar, welche für d Bau von Vacuumthermoelementen von Bedeutung sind.

Druck mm	Platinirtes Element (Bestrahlung)		Blankes Element (Wechselstrom)
	Ballon	Rohr	
760,0	1		1
5,0	1		1
0,7	2		2
0,2	3		6
0,07	5	4,5	10
0,01	7	5,5	25
0,0001[2])	7,4	6	38
CO_2-Schneekühlung	7,4	6	34

1) Die Curvenäste sind für Drucke unter 0,01 mm nur punk angegeben, da die Drucke in diesem Bereiche sich nicht mit hinreich der Schärfe feststellen lassen.

2) Ablesung am Mc Leod-Kahlbaum'schen Druckmesser.

Aus der Fig. 3 und aus der Tabelle lässt sich folgendes ehen:

a) Im Bereiche von 1 Atm. bis herab zu ca. 5 mm Druck ıibt die Empfindlichkeit unverändert.

b) Für geringere Drucke steigt die Empfindlichkeit rasch t der Verdünnung und erreicht bei ca. *0,01 mm*, d. h. bei ıem Drucke, bei welchem die Anwendung von eingekitteten, ɜ zu untersuchenden Strahlen durchlassenden Fenstern noch ine Schwierigkeiten bereitet, ihren praktischen Höhepunkt; ɜ Empfindlichkeit steigt auf das *Siebenfache* für geschwärzte, ıd auf das *Fünfundzwanzigfache* für blanke Thermoelemente.

c) Bei den Verdünnungen, welche *unter 0,01 mm*, liegen, e solche durch eine Quecksilberpumpe und Kältemischungen ɪielt werden können, steigt die Empfindlichkeit verhältnis-ɪssig so wenig, dass die Anwendung dieser höheren Eva-irungen keine wesentlichen praktischen Vorteile bietet.

Die gesteigerte Empfindlichkeit der Vacuumthermoelemente ıd ihre gleichzeitig erheblich gesteigerte Stabilität ermög-ɪhen eine Reihe solcher Untersuchungen im Gebiete der ıktromagnetischen Strahlung in Angriff zu nehmen, welche ıher aufgegeben werden mussten.

Moskau, Physik. Labor. d. Univ., im Juni 1902.

(Eingegangen 20. Juni 1902.)

10. *Bemerkungen zu einer Arbeit: „Ueber den Einfluss eines dielektrischen Körpers zwischen den Kugeln eines Spinterometers auf die Funkenlänge"; von K. v. Wesendonck.*

Die Herren Lussana und Carnazzi[1]) haben unter obigem Titel eine Arbeit veröffentlicht, die sich mehrfach auch mit einigen summarisch angeführten Versuchsergebnissen[2]) vom Verfasser beschäftigt. Es wird von den italienischen Forschern zunächst richtig angegeben, dass nach diesen Befunden ein isolirender Körper ebenso wie ein kleiner isolirter Leiter die Funkenlänge vergrössern können, wenn man dieselben der Anode gehörig nähert, ohne das Entladungspotential dabei zu verändern. Späterhin kommen die Herren auf Verfassers Versuche noch eingehender zurück und bemerken: „In der schon erwähnten Schrift behauptet Wesendonck, dass die Entladung sowohl von einem dielektrischen Körper wie auch von einem kleinen, an die Anode herangebrachten isolirten Leiter erleichtert werde. Der Versuch, auf welchen Wesendonck sich basirt, ist folgender: In einem Paraffinblock befestigt er eine Anzahl von kleinen Glasröhren, aus deren oberen Oeffnungen der Kopf einer metallenen Stecknadel hervorragt; setzt man die Reihe dieser kleinen isolirten Leiter zwischen die Pole einer Influenzmaschine, sodass der erste Leiter ganz nahe an der Anode ist, so erhält man eine bemerkenswerte Verlängerung des Funkens. Diese Verlängerung des Funkens wächst mit der Vermehrung der Zahl der Röhren." Diese Angabe beruht aber auf einem Missverständnis. Verf. sagt l. c. p. 300, nachdem auf die Wirkung genäherter Isolatoren hingewiesen: „Ganz ähnlich wirkt ein isolirter kleiner Leiter (Schraube mit Kopf nach aussen auf Glasröhre gesetzt); es tritt Funkenverlängerung ohne Ansteigen des Elektrometers ein."[3]) Kurz zuvor sind Versuche angeführt, bei denen dem einen der Pole einer Funken-

1) S. Lussana u. P. Carnazzi, Nuovo Cim. (5) 3. Februarheft 1902.

2) K. Wesendonck, Wied. Ann. 49. p. 295. 1893.

3) Natürlich soweit die Empfindlichkeit des verwendeten Quadrantelektrometers Henley'scher Art reichte.

strecke ein Metallkörper von gleichem Potentiale mehr oder minder nahe gebracht wurde. Es zeigte sich dabei eine bisweilen etwas verwickelte Beeinflussung der Funken und sonstiger elektrischer Leuchterscheinungen, aber unter merklicher Aenderung des Potentiales. Bei Verlängerung der Funken zeigten sich z. B. deutliche Erhöhungen der Spannung. Nachdem nun constatirt worden, dass Isolatoren, wenn in die Nähe der Anode gebracht, die Funkenstrecke vergrössern ohne Vermehrung der Entladungspotentiale, so interessirte die Frage, ob ein kleiner isolirter Leiter nicht infolge Aenderung des elektrischen Feldes infolge der auf ihn ausgeübten Influenz anders wirken würde. Dies erwies sich als nicht der Fall, obwohl, wie leicht zu zeigen, der Metallkörper einen deutlichen Einfluss ausübt. Klemmt man eine Glasröhre z. B. gegen die Anode gerichtet in geeigneter Lage fest, so kann man es leicht erreichen, dass, wenn in dem Ende der Glasröhre ein Nagel, Schraube etc. mit Kopf nach aussen steckt, ein lebhaftes Funkenspiel eintritt, das sofort aufhört, wenn man den Metallgegenstand entfernt. Dabei kann man beobachten, wie häufig Funken nicht nur gegen denselben hinschiessen, sondern auch oft zu einer Stelle des metallenen Körper hingehen und an einer anderen wieder ausbrechen, was dessen Einfluss deutlich zeigt. Dabei fand sich das System Glasröhre-Schraube etc. bei meinen Versuchen eher etwas wirksamer in Bezug auf Funkenverlängerung als die Glasröhre allein, doch darf man das vielleicht nicht verallgemeinern. Eine kleine durchbohrte Metallkugel, die auf einem passend in der Nähe der Anode gespannten Seidenfaden wie eine Perle geschoben war[1]), beförderte die Funkenbildung erheblich mehr als der Seidenfaden allein. Um diesen Effect gut wahrnehmen zu können, empfiehlt es sich die Stellung des einwirkenden Körpers möglichst wenig zu fixiren, sondern seine Lage recht vielfach zu verändern, bis man besonders günstige Positionen erhält.[2]) *Verfasser glaubt daher seine frühere Behauptung über die Wirkung isolirter kleiner Leiter aufrecht erhalten zu sollen.* Selbst aus den Versuchen

1) Ein Knoten verhinderte sie am weiteren Herabrutschen.

2) Man sieht dann deutlich, wie die kleine Metallkugel dem Funken die Richtung giebt, er folgt ihr nach bei Verschiebung derselben, starke Büschel werden von ihr hervorgerufen.

der italienischen Physiker, bei denen eine kleine Kugel auf dem Ende einer in der Nähe der Anode befindlichen Glasröhre lag, scheint eine gewisse entsprechende Beeinflussung hervorzugehen, wenn sie auch vielleicht relativ unbedeutend war.

In der genannten Abhandlung l. c. p. 300 sagt nun Verfasser weiter: „Die beiden genannten Dinge (d. h. Glasröhre oder isolirter Leiter, etwa Schraube auf Glasröhre) sind zwischen die Pole gehalten nur wirksam bei kleinen Elektrodenabständen, nicht mehr aber bei grösserer Entladungsstrecke". In dem ersteren Falle ist eben der einwirkende Gegenstand der Anode noch nahe genug, um auf die Entstehung von Funken Einfluss auszuüben, in letzterem Falle sind alle von der Anode weiter entfernten Stellen nicht mehr geeignet zur Auslösung von Funken. Daraus erklärt sich dann der Versuch mit einer Reihe von in Paraffin steckenden Glasröhren, *den die italienischen Herren unrichtig aufgefasst haben.*

„Bei gutem Gange einer Influenzmaschine", heisst es weiter l. c. p. 300, „erreichte man so eine bedeutende Funkenverlängerung, aber diese blieb anscheinend dieselbe, wenn der Paraffinklotz so gedreht wurde,[1]) dass die Reihe der Glasröhrchen senkrecht zu der Verbindungslinie der Pole stand. *Es wirkte also wesentlich nur der eine der Anode angenäherte Teil der ganzen Reihe.*" Das heisst also, man hat es mit einer Wirkung zu thun, die nur auf dem Heranbringen eines Isolators (bez. isolirten Leiters) an die Anode beruht, *von einer mit der Vermehrung der Röhrenzahl wachsenden Länge des Funkens ist keine Rede*, auch sind diese Versuche nicht zur Begründung des Einflusses isolirter Leiter angestellt, vielmehr, wie ebenfalls in Verfassers Abhandlung erwähnt, zum Vergleich mit gewissen früheren Versuchsergebnissen, wonach zwischen die Elektroden in die Entladungstrecke gespritztes Wasser keine merkliche Vergrösserung der Funken erzielte. In Analogie mit Wassertröpfchen waren auch nur die Stecknadelköpfe angebracht worden. Wie jene Tröpfchen, so zeigten auch sie sich innerhalb der Entladungsstrecke wesentlich unwirksam. Andererseits begünstigt gegen die Anode gespritztes Wasser

1) Und zwar geschah diese so, dass die ganze Reihe um die der Anode nächste Röhre als Axe gedreht wurde, sodass also genannte Röhre ihre Lage und Stellung nicht änderte.

wiederum die Funkenbildung, aber die Verhältnisse sind hier nicht so übersichtlich, wie bei genäherten festen Körpern.[1]) Die Versuche sind nicht ohne Interesse schon wegen der Rolle, die Regentropfen und dergleichen bei Blitzbildung etwa spielen können. *Es scheint danach als ob solche Tropfen nur in der Nähe des positiven Poles von irgend erheblichem Einfluss sein könnten.*

Was die Erklärung der hier behandelten Phänomene betrifft, so hat Verfasser an anderer Stelle[2]) einige Angaben darüber bereits versucht. Die Annäherung des Isolators oder isolirten kleinen Leiters an die Anode hat meist die Bildung schöner Büschel zur Folge bez. deren Verstärkung, falls sie bereits vorhanden, die sich dann wohl zum Teil in Funken umwandeln. Der herangebrachte Gegenstand befindet sich eben auf einem anderen Potential als die benachbarte Anode, teils von selbst, teils wegen seiner anderen Lage im elektrischen Felde, es gehen dann eben leicht Entladungen zunächst von dem positiven Pol zu demselben über, auch eventuell von ihm gegen die Kathode hin. Diese Ausströmungen schwächen den Widerstand der im Entladungsgebiete befindlichen Luft etc. dann eben häufig weit genug, um einen Funkenübergang zu ermöglichen, ohne dass sonst sich etwas merklich ändert. Nach den vorliegenden Erfahrungen hat es ja nichts Unerwartetes an sich, wenn ein etwa durch Annäherung einer Glasröhre an die Anode gebildeter Büschel in einen Funken übergeht, obwohl keine Spannungsvermehrung dabei zu constatiren. Wandelt sich gleich die erste Entladung zu dem genäherten Körper hin in solcher Weise um, so hat man Funken vor sich, die ohne sichtbares Auftreten vorhergehender Büschel erscheinen. Wenn durch den genäherten Körper das elektrische Feld irgend erheblich geändert wird, sodass etwa vorhandene Ausströmungen der Elektricität dadurch modificirt werden, so kann natürlich cet. par. eine Potentialänderung sehr wohl zu stande kommen.[3]) Das scheint der Fall zu sein bei Spitzen, bei denen ein herangehaltener Isolator oder isolirter kleiner Leiter geringe Funkenverlängerung ergab unter kleiner, aber

1) Vgl. K. Wesendonck, Wied. Ann. **40.** p. 487—88. 1890.

2) K. v. Wesendonck, Phys. Rev. **12.** p. 376. 1901.

3) Aehnlich erklärt sich vielleicht auch der hindernde Einfluss den die Herren Lussana und Carnazzi bei Metallkörpern beobachtet haben.

deutlicher Erhöhung des Potentiales. Indem isolirte kleine Leiter aber wesentlich Büschel zu sich heranziehen, ohne das Entladungsfeld bei ihrer Annäherung merklich zu ändern, wirken sie eben wesentlich gleichwie ein herangehaltener dielektrischer Körper, dessen Einfluss nach Verfassers Ansicht, wie gesagt, auch wesentlich nur darin besteht, zunächst Büschel oder verwandte schwache Entladungen hervorzurufen.[1]) Wie Verfasser ebenfalls des öfteren hervorgehoben, sind es gerade positive Büschel etc., welche die Funkenentladung stark erleichtern, darauf beruht wohl auch lediglich die besondere Empfindlichkeit der Anode gegenüber genäherten Isolatoren etc. im Gegensatze zu Kathode. Die viel besprochenen polaren Gegensätze in der Funkenlänge, wie sie zwischen einer Spitze und einer Platte bez. bei verwandten Versuchsanordnungen zur Beobachtung gelangen, hat Verfasser durch das dem Funken vorhergehende Auftreten von Büscheln an der Anode zu erklären versucht. Diese ermöglichen eben die erhebliche Länge, welche positive Funken unter solchen Umständen aufweisen. Bei unvermittelt erscheinenden Funken[2]) wurde angenommen, es gehe ihnen ein nur äusserst kurz andauernder, und daher für gewöhnlich nicht wahrnehmbarer Büschel vorher. Die schönen Untersuchungen des Hrn. Walter[3]) haben dieser Auffassung wohl eine weitere Stütze verliehen durch den thatsächlichen Nachweis der den Funken vorangehenden Büschel.[4])

---

1) Solche können von dem genäherten Gegenstande auch gegen die Kathode hin gehen. Die Scheidung der Elektricitäten durch sogenannte Influenz in einem kleinen isolirten Leiter und der entsprechende Vorgang durch Polarisation und Leitung in einem Dielektricum dürften in der That in ihrem Effect auf die Entladung höchst ähnlich sein.

2) K. Wesendonck, Naturw. Rundsch. 7. p. 301—304. 1887; Beibl. 13. p. 194—1897. 1889.

3) B. Walter, Wied. Ann. 66. p. 636. 1898 u. 68. p. 776. 1899.

4) Wenn man ein geladenes System von kleiner Capacität durch eine Spitze etc. entladet, könnte man eventuell so schliessen. Bei negativer Elektrisirung geht, da ja Funkenentladung häufig Verzögerung erleidet, wenn auch nur sehr geringe, durch ein vorhergehendes, anders geartetes Ausströmen (Glimmen, negative Büschel etc.) bereits soviel Elektricität verloren, dass die Spannung vor dem Eintreten des Funkens erheblich sinkt, während bei positiver Spitze solches nicht geschieht. Dem widersprechen aber Versuche mit grossen Batterien, wie sie Verfasser Wied. Ann. 49. p. 299 erwähnt.

Die Herren Lussana und Carnazzi bedienten sich bei ren Experimenten des Inductoriums, die Versuchsanordnung ar demnach nicht ganz identisch mit der, welche Verfasser troffen. Die Ladung der Polkugeln geschieht plötzlich und re Entladung kann rückwärts durch die Windungen des nductors geschehen. Da ist es denn fraglich, ob die Büschelildung in eben dem Maasse vor sich gehen kann, wie bei den olen einer Influenzmaschine, das mag zum Teil die Unterchiede in den Resultaten erklären. Interessant ist es immerin, dass auch hierbei die betreffenden Herren constatirten, ie die Annäherung eines Dielektricums an die Anode die ntladung fördert, ja die Funkenlänge verdoppelt und sogar rdreifacht, obwohl dabei der Primärstrom im Inductorium onstant bleibt und dementsprechend auch im allgemeinen die ntladungspotentiale.

(Eingegangen 20. Juni 1902.)

11. *Nachtrag zur Abhandlung „Ueber die Aenderung des optischen Verhaltens verschiedener Gläser durch elastische Deformation“*[1]; *von F. Pockels.*

Unter den Gläsern, an denen ich kürzlich den Einfluss einseitiger Compression auf die Lichtfortpflanzung untersucht habe, befand sich eines (bezeichnet mit der Fabrikationsnummer *O* 428), dessen Elasticitätsconstanten nicht bekannt waren und daher mittels der von Winkelmann[2]) und Straubel[3]) aufgestellten Formeln aus der chemischen Zusammensetzung (56 Proc. B_2O_3, 32 PbO, 12 Al_2O_3) berechnet wurden; es ergab sich danach der Dehnungswiderstand $E = 4720$ kg/mm², das Verhältnis der Quercontraction zur Längsdilatation $\nu = 0{,}268$. Da indessen die Anwendbarkeit dieser Formeln auf andere Gläser, als diejenigen, für welche sie zunächst aufgestellt worden sind, von vornherein bedenklich schien, so habe ich die mit Benutzung jener Werte von E und ν berechneten Resultate als zweifelhaft bezeichnet und in den betreffenden Zusammenstellungen in Klammern aufgeführt.

Inzwischen hat Hr. Geh.-Rat Voigt die Freundlichkeit gehabt, in seinem Laboratorium in Göttingen durch Hrn. stud. Luyken eine directe Bestimmung der Elasticitätsconstanten des Glases *O* 428 vornehmen zu lassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte. Die Bestimmungen, welche mittels der früher von Voigt bei seinen eigenen Untersuchungen benutzten Apparate an vier in der Zeiss'schen Werkstätte hergestellten Stäbchen ausgeführt wurden, ergaben

für den *Dehnungswiderstand* E: 7850, 7880, 8060, 7970 kg/mm², im Mittel 7940 kg/mm²;

„ „ *Torsionswiderstand* T: 3300, 3420, 3360, 3290 kg/mm², im Mittel 3343 kg/mm².

1) F. Pockels, Ann. d. Phys. 7. p. 745. 1902.
2) A. Winkelmann, Wied. Ann. 61. p. 122. 1897.
3) R. Straubel, Wied. Ann. 68. p. 369. 1899.

Hieraus folgt

$$\nu = \frac{E}{2T} - 1 = 0{,}187.$$

Man sieht also, wie unrichtige Resultate in diesem Falle die Anwendung der empirischen Formeln giebt.

Durch Einsetzung dieser Werte und der früher mitgeteilten Verzögerungen δ_s und $\delta_s - \delta_{ss}$ in die Formeln (2) und (3) (l. c. p. 748 u. 750) erhält man für die Constanten p/ω, q/ω, welche den Einfluss der Deformationen auf die Lichtfortpflanzung charakterisiren, die Zahlen

$$\frac{p}{\omega} = 0{,}269, \quad \frac{q}{\omega} = 0{,}147, \quad \frac{p-q}{\omega} = 0{,}122 \text{ für Na-Licht.}$$

Die Werte für Li- und Tl-Licht unterscheiden sich hiervon nur innerhalb der Fehlergrenzen.

Die vorstehenden Werte ordnen sich gut in die l. c. p. 761 gegebene Tabelle ein; sie sind wenig verschieden von denen des Glases *S* 205, dem *O* 428 sowohl in der Zusammensetzung, als in Bezug auf Brechungsindex und Dichte am nächsten steht. Die Ausnahmestellung, welche das Glas *O* 428 nach der früheren Berechnung einzunehmen schien, verschwindet also nach Einführung der wahren Werte seiner Elasticitätsconstanten. Insbesondere wird nunmehr

$$\frac{q}{\omega} - 2\nu\frac{p}{\omega}$$

wie bei allen anderen Gläsern *positiv* (und zwar $= +0{,}0462$), was besagt, dass in dem durch einseitigen Druck doppeltbrechend gemachten Glase auch die *ausserordentliche* Lichtgeschwindigkeit *kleiner* ist als diejenige im uncomprimirten Glase. Dieses Resultat wird qualitativ bestätigt durch früher ausgeführte Versuche, die bezweckten, mit Hülfe von Interferenzbeobachtungen, bei denen die Glasstäbchen in einem mit Wasser gefüllten parallelwandigen Glastroge standen, die von der Dickenänderung des comprimirten Glasstäbchens herrührende Phasenverzögerung, d. h. die Grösse

$$\frac{nP\nu}{\lambda BE}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

in Formel (2), zu eliminiren. Eine Messungsreihe ergab für dieselbe 0,16, während man durch Einsetzung der nunmehr

bekannten Werte E und ν findet 0,139; eine genauere Uebereinstimmung war bei der schlechten Beschaffenheit der Interferenzstreifen bei dieser Versuchsanordnung nicht zu erwarten.

Aus den obigen Werten von p/ω und q/ω folgt nach (4) für die Aenderung des Brechungsindex durch allseitige Compression:

$$\varrho \frac{\partial n}{\partial \varrho} = 0{,}345,$$

ein Wert, der ebenfalls dem für das Glas S 205 gefundenen nahekommt und, wie bei letzterem, erheblich kleiner ist, als irgend eine der für den Zusammenhang von Brechungsindex und Dichte ϱ aufgestellten Formeln verlangen würde. —

Die anderen, in der Tabelle p. 761 angeführten Constanten nehmen für das Glas O 428 nun folgende Werte an:

$$\frac{p}{v} = 0{,}178, \quad \frac{q}{v} = 0{,}097, \quad \frac{a_{12}}{v^2} = 0{,}235, \quad \frac{a_{11}}{v^2} = 0{,}128.$$

Dasselbe würde demnach in der Tabelle an die erste Stelle gehören, d. h. *es zeigt von allen untersuchten Gläsern die kleinsten absoluten Aenderungen der Brechungsindices oder Lichtgeschwindigkeiten und die stärkste Doppelbrechung bei gegebenen Dilatationen.*

Endlich seien noch die Werte der von Voigt[1]) eingeführten Constanten P, P', Q mitgeteilt:

$$P = -0{,}62, \quad P' = -0{,}06, \quad Q = -0{,}25.$$

Auch in diesen zeigt sich beim Vergleich mit der Tabelle p. 770 die gleiche Stellung des Glases 428 am Anfang der ganzen Reihe und seine Aehnlichkeit mit S 205 und O 658. —

Nachdem meine Untersuchung in Verbindung mit den Beobachtungen Pulfrich's gezeigt hat, dass der Einfluss *thermischer* Dilatation auf die Lichtfortpflanzung verschieden ist von demjenigen der gleichen, durch *mechanische* Einwirkung erzeugten Dilatation, kann es für manche Anwendungen zweckmässiger scheinen, die optischen Aenderungen als Functionen der Hauptdrucke statt der Hauptdilatationen darzustellen. Setzt man demgemäss:

---

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 6. p. 459. 1901.

$$(1') \qquad \begin{cases} \frac{\omega_x}{\omega} = 1 - \mathfrak{q} X_x - \mathfrak{p} Y_y - \mathfrak{p} Z_z, \\ \frac{\omega_y}{\omega} = 1 - \mathfrak{p} X_x - \mathfrak{q} Y_y - \mathfrak{p} Z_z, \\ \frac{\omega_z}{\omega} = 1 - \mathfrak{p} X_x - \mathfrak{p} Y_y - \mathfrak{q} Z_z, \end{cases}$$

so ist

$$\mathfrak{q} = 2 s_1 \frac{p}{\omega} + s \frac{q}{\omega} = \frac{1}{E}\left(\frac{q}{\omega} - 2\nu \frac{p}{\omega}\right),$$

$$\mathfrak{p} = (s + s_1)\frac{p}{\omega} + s_1 \frac{q}{\omega} = \frac{1}{E}\left((1-\nu)\frac{p}{\omega} - \nu \frac{q}{\omega}\right).$$

Nachstehende Tabelle enthält die Werte dieser Constanten für Na-Licht für die sieben untersuchten Gläser, unter der Annahme, dass die Drucke X_x, Y_y, Z_z in kg/mm² gemessen sind.

	Fabrikationsnummer des Glases:						
	428	205	658	2154	1571	500	57
$\mathfrak{q} \cdot 10^6$	5,67	3,33	6,85	12,55	20,7	27,3	48,5
$\mathfrak{p} \cdot 10^6$	24,1	29,9	31,3	31,3	36,8	35,1	38,7

Auffallend ist hier die relativ viel stärkere Veränderlichkeit von $\mathfrak{q}$ im Vergleich zu derjenigen von $\mathfrak{p}$. Die erstere Constante, welche den Einfluss des zur Polarisationsebene senkrechten Hauptdruckes bestimmt, ist bei den leichtesten Gläsern relativ sehr klein und wächst erst bei den schweren Silicatflintgläsern rapide mit dem Bleigehalt, um schliesslich den Wert von $\mathfrak{p}$ zu übertreffen. Der Vorzeichenwechsel von $\mathfrak{p} - \mathfrak{q}$ findet natürlich bei derselben, früher von mir festgestellten Zusammensetzung statt, wie derjenige von $p - q$.

(Eingegangen 1. Juli 1902.)

12. *Aufnahme negativer Elektricität aus der Luft durch fallende Wassertropfen; von A. Schmauss.*

Die Untersuchungen Lenard's[1]) haben ergeben, da reines Wasser, welches durch Luft fällt, beim Auftreffen a ein Hindernis negative Elektricität in die umgebende L sendet, während es selbst mit der entsprechenden positiv Elektricität sich belädt. Zur Erklärung dieser Erscheinu nimmt Lenard die Bildung einer elektrischen Doppelschi an zwischen dem Wasser und der während des Falles a sorbirten Luft, die, beim Auftreffen auf einen Gegenstand z rissen, die Trennung der beiden Elektricitäten herbeifüh Der Grund dieser Elektrisirung ist in elektrochemischen Kräf zwischen den beiden Medien zu suchen.

Durch geringe Beimengungen des Wassers wird die Grö und das Vorzeichen der entwickelten Elektricität verände Betrag und Vorzeich der Elektrisirung hä gen auch von dem Gr ab, durch welches Tropfen fallen.

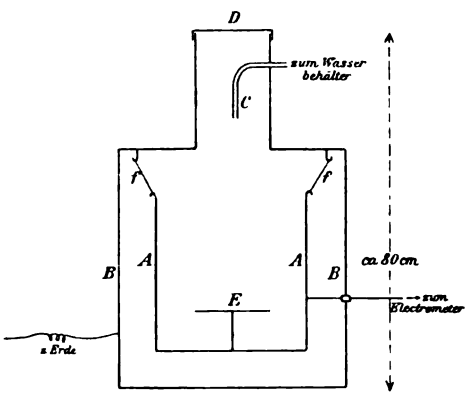


Fig. 1.

I.

Der Verfasser le sich die Frage vor, und in welcher We die Elektrisirung bee flusst werden kön durch Ionisirung d Luft, durch welche d Wasser fällt. Ein Ble gefäss *A* (vgl. Fig. 1) hing an paraffinirten Seidenfäden *ff* einem zur Erde abgeleiteten Gehäuse *B*. Das Wasser fiel a

1) Ph. Lenard, Wied. Ann. 46. p. 584. 1892.

einem Messingröhrchen *C*, das mit dem elektrisch schützenden Blechkasten *B* verlötet war, gegen eine in dem Gefässe *A* hervorstehende Messingplatte *E* (Weite der Ausflussöffnung ca. 2 qmm). Die Höhe von *A* war so bemessen, dass alles an *E* verspritzende Wasser in *A* gesammelt und seine Ladung mit einem Quadrantenelektrometer — die Leitung zu demselben war gut elektrisch geschützt — bestimmt werden konnte. Bei *D* drangen die Röntgenstrahlen in das Gehäuse *B* und ionisirten die Luft (etwa 1 Min. lang), die das Wasserstrählchen durchsetzen musste. Die Geschwindigkeit des ausströmenden Wassers war durch eine Mariotte'sche Flasche constantgehalten. Durch Heben und Senken derselben wurde der Druck regulirt. Der Wasserstrahl wurde stets erst laufen gelassen, nachdem das die Röhre speisende Inductorium abgestellt war. Uebereinstimmend ergaben die Versuche (Druckhöhe des Wassers 50 ccm) folgendes Bild (Figur 2): Werden die Elektrometerausschläge in Volt, nachdem der Strahl eingesetzt hat, in Abständen von je 30 Sec. notirt, so zeigen die vorstehenden Curven den Verlauf der Elektrisirung, die durch das Wasser dem Auffanggefässe *A* zugeführt wird, und zwar einmal ohne vorherige Ionisation, das andere Mal nachdem das Gas etwa 1 Min. lang den Röntgenstrahlen ausgesetzt war.

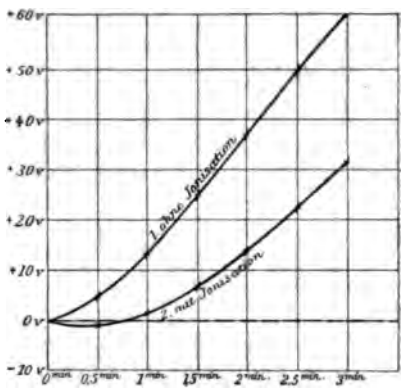


Fig. 2.

Es zeigt sich, dass dem Gefässe nach vorheriger Ionisation zuerst *negative* Ladung mitgeteilt wird; nach kurzer Zeit kehrt sich das Vorzeichen in das gewöhnliche, von Lenard bestimmte *positive* um; wenn die Versuche lange genug fortgesetzt werden, nähert sich die Curve 2 der Curve 1.

Da der Strahl, wie bereits erwähnt, erst nach Durchstrahlung des Gases einsetzte, mithin etwaige secundäre Wirkungen durch das Auftreffen der Röntgenstrahlen auf die

Metallplatte *E* ausgeschlossen waren, scheinen folgende E klärungen für diese Erscheinung möglich:

1. das Wasser bekommt diese negative Ladung be Abtrennen vom Ausflussrohre;

2. es wird in ionisirter Luft die gegenseitige Lage d elektrischen Doppelschichten, durch deren Zerreissen man si nach Lenard die „Wasserfallelektricität" hervorgebracht den umgekehrt. Ebenso wie minimale Verunreinigungen des Wass könnte ja auch die Veränderung des Gases durch Ionisati diese Umkehr bewirken. Oder

3. das Wasser nimmt beim Falle durch die ionisirte La negative Elektricität auf.

Zunächst wurde untersucht, ob die bei Ionisation beo achtete negative Elektrisirung *an die Stelle* der „Lenar Wirkung" tritt, wie ich kurz die Erscheinung der positiv Elektrisirung des Wassers beim Auftreffen auf ein Metall b zeichnen möchte, oder ob dieselbe *neben* der „Lenar Wirkung" ihre Existenz hat.

Ist das letztere der Fall, dann muss die negative Ele trisirung bedeutender werden, wenn die „Lenard-Wirkun auf ein geringeres Maass zurückgedrängt wird.

Dies kann man erreichen, wenn man das Wasser auf ei Reihe Drahtgaze oder Tuch fallen lässt[1]), statt auf das Blech

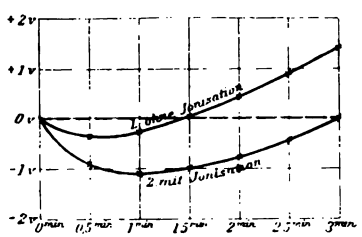


Fig. 3.

Oder man nimmt einen schw cheren Strahl (z. B. durch Ve ringerung der Druckhöhe). Th man dies, dann ist nicht nur d negative Elektrisirung nach ve heriger Ionisation vermehrt, so dern man beobachtet auch ob Ionisation anfangs eine gerin negative Ladung (vgl. Fig. 3).

Damit scheiden die beiden ersten von den obigen E klärungen aus. Betreffs des ersten Punktes konnte man eine Influenzwirkung auf den sich auflösenden Strahl infol elektrischer Potentialdifferenzen einzelner Metallteile gege einander denken. Durch die Untersuchungen von Elster u

1) Ph. Lenard, l. c. p. 614.

Geitel[1]) weiss man, wie empfindlich ein Wasserstrahl darauf reagirt. Es wäre aber dann nicht einzusehen, warum die Umkehr von negativen zu positiven Werten erfolgt. Wenn die Influenzwirkung zu Anfang im stande wäre, sich *über* die „Lenard-Wirkung" zu einer negativen Elektrisirung zu lagern, dann müsste das stets der Fall sein.

Wäre die zweite der obigen Erklärungen richtig, dann müsste bei der abgeänderten Versuchsanordnung die negative Elektrisirung vermindert werden. Lenard hat gezeigt, dass für die negative Elektrisirung — z. B. bei Beimengung von ClNa zu dem Wasser — dieselben Gesetze gelten wie für die „positive" Wirkung: Abnahme der Elektrisirung, wenn die Tropfen mit verminderter Energie auftreffen. Noch deutlicher bekommt man die negative Elektrisirung, wenn man statt des Gefässes A nur ein Messingdrahtnetz an Seidenfäden ff (Fig. 1) einhängt (man erreicht dadurch eine bedeutende Verminderung der Capacität).

Wir sehen, dass nur die dritte der obigen Erklärungen weiter zu discutiren ist: Aufnahme negativer Elektricität aus der (natürlich oder künstlich) ionisirten Luft.

Von Zeleny[2]) ist gezeigt worden, dass ein isolirter Leiter, gegen welchen ein durch Röntgenstrahlen ionisirter Luftstrom gerichtet wird, infolge der grösseren Geschwindigkeit der negativen Ionen negative Ladung annimmt. Da gewöhnliche Luft nach den Untersuchungen von Elster und Geitel[3]) sich wie ein schwach ionisirtes Gas verhält, können wir einen ähnlichen, kleineren Effect für einen gewöhnlichen Luftstrom annehmen.

Kehren wir den Versuch Zeleny's um, lassen wir den Leiter sich gegen die ionisirte Luft bewegen, dann resultirt die oben beschriebene Erscheinung.

---

1) J. Elster u. H. Geitel, 4. Jahresbericht des Ver. für Naturwissenschaft zu Braunschweig p. 27. 1887.

2) J. Zeleny, Phil. Mag. **46**. p. 120. 1898.

3) H. Geitel, Phys. Zeitschr. 2. p. 116. 1900; J. Elster u. H. Geitel, Phys. Zeitschr. 2. p. 560. 1901; C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. **69**. p. 277. 1902.

II.

Mit dieser Vorstellung stimmen alle darüber angestell Versuche überein; einige derselben mögen erwähnt werden

1. Abnahme der Wirkung mit der Anzahl der Versuche.

Da der Strahl nach unserer Vorstellung negative Io aus der Luft aufnimmt, entsteht die Frage, ob dieselben ra genug nachgeliefert werden können. Die Elektrisirung g meist bald zum positiven Vorzeichen über. Stellt man d den Strahl ab, leitet das Elektrometer zur Erde ab, und l hierauf den Strahl wieder laufen, so erhält man wieder negative Elektricität, aber weniger als vorher. Folge Tabelle giebt eine Reihe von nacheinander (ohne vorher Ionisation) angestellte Versuche. t bedeutet die Zeit v Augenblick, da der Strahl einsetzt, α den Stand des Elekt meters.

Tabelle 1.

Nullpunkt des Elektrometers 500. (+ 2 V. = + 50 Scalent.) (Der Str fällt auf das Blech E bei Druckhöhe des Wassers H = 20 cm.)

t =	10	20	30	40	50	60 sec
α 1.	492	491	498	—	—	—
α 2.	498	503	509	—	—	—
α 3.	501	512	519	—	—	—
α 4.	504	513	521	—	—	—
α 5.	505	514	520	—	—	—
α 6.	505	514	520	—	—	—
α 7.	505	514	521	527	530	534
α 8.	508	519	525	530	535	539
α 9.	510	522	528	535	539	544

Nachdem der erste Strahl eine entsprechende Anzahl neg tiver Ionen aus dem Luftcylinder entfernt hatte, der gewiss maassen seinen „Wirkungsbereich" darstellt, fand der zwe nicht mehr so viel, bei jedem folgenden tritt die Aufnah negativer Elektricität gegen die „Lenard-Wirkung" zurü Sechsmal ging der Strahl 30 Sec. lang, bereits beim viert Strahle stellte sich anscheinend ein stationärer Zustand h Durch die Luftströmung, die ein jeder Strahl erzeugt, wur eine bestimmte Ionenmenge zugeführt. Dass thatsächlich au

jetzt, wo anscheinend eine reine „Lenard-Wirkung“ vorhanden war, noch negative Elektricität aus der Luft aufgenommen wurde, das zeigte sich, als nach dem sechsten Strahl der folgende 1 Min. lang floss. Die beim achten und neunten Strahl in der Zeit von 30 Sec. erreichte positive Ladung übertraf die in der gleichen Zeit beim dritten oder vierten erreichte. In der Zeit, die vom Abstellen eines Strahles bis zum Einsetzen eines neuen (etwa 30 Sec.) verstreicht, diffundiren wieder neue Ionen nach der Bahn des Strahles. Je länger der Strahl gegangen, desto mehr Ionen musste er aufgenommen haben, um so weniger reichte die Zwischenzeit aus, die Ionen nachzuliefern. Ich führe von der ganzen Versuchsreihe noch drei spätere Reihen an (16., 17., 18.), nachdem die Versuche in gleicher Weise (10. bis 15.) fortgesetzt waren.

Tabelle 2.

$t =$	10	20	30	40	50	60 sec
α 16.	518	535	549	559	568	574
α 17.	519	537	551	562	571	575
α 18.	520	538	551	562	571	575

Wie man sieht (Fig. 4), stiegen in der Zwischenzeit die positiven Elektrisirungen ganz beträchtlich an. Nach dem 17. Strahl war anscheinend wieder ein stationärer Zustand erreicht, es fragte sich, ob sich durch Verlängerung der Zeitdauer, die der Strahl lief, eine ähnliche Steigerung erzielen lasse, wie etwa nach 6. Ich liess darum jetzt den Strahl 2′ gehen, bekam aber dieselben Werte

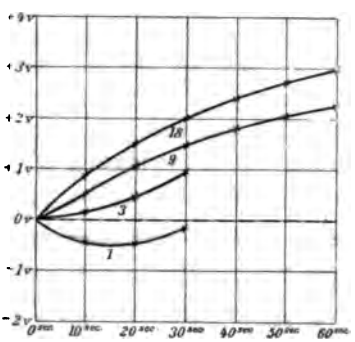


Fig. 4.

Tabelle 3.

$t =$	10	20	30	40	50	60 sec
α 19.	520	538	551	561	569	575

Nunmehr war man also dem stationären Zustand nahe gekommen, wo der Strahl ebensoviel negative Ionen aufnahm, als von der Umgebung nachgeliefert werden konnten.

Unterbricht man den Strahl und wartet einige Zeit, dann regenerirt sich die Atmosphäre wieder. Beispielsweise waren die Elektrisirungen (Fig. 5) nach 2′ bez. 5′ Ruhe (das Gefäss blieb geschlossen):

Tabelle 4.

t =	10	20	30	40	50	60 sec
α 20.	519	535	548	558	565	571
α 21.	518	525	532	536	537	539

Nach einigen Stunden war der Status quo ante erreicht.

Anstatt so lange zu warten, kann man die Atmosphäre sofort regeneriren, indem man sie der Wirkung der Röntgen-

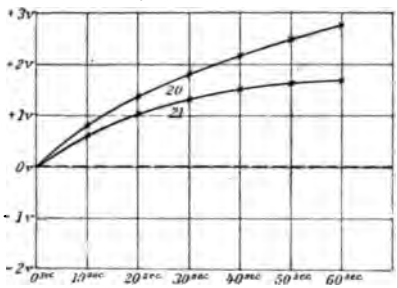


Fig. 5.

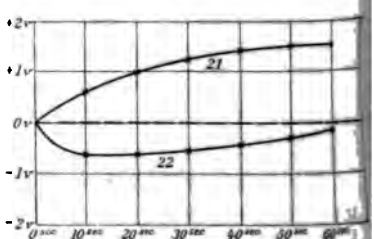


Fig. 6.

strahlen aussetzt. Ionisirt man vorher das Gas, dann ist der Gang der Elektrisirung (Fig. 6) auch bei einer Reihe von Versuchen derselbe, z. B.:

Tabelle 5.

t =	10	20	30	40	50	60 sec
α 22.	484	488	488	490	492	494
α 23.	480	485	485	488	489	490
α 24.	481	488	492	492	493	493

Auch durch Lüften kann die Atmosphäre regenerirt werden. Stärkere negative Elektrisirung erhält man auch, wenn man das Ausflussrohr bewegt und damit dem Strahl neue Schichten darbietet, oder wenn man statt *einer* Ausflussöffnung deren mehrere anwendet.

2. Steigerung der Wirkung, wenn das Gefäss *B* dauernd geschlossen gehalten wurde.

Wenn ich einmal die Atmosphäre sich regeneriren liess bei geschlossenem, und dann bei offenem Gefäss *B*, so zeigte sich, dass bei geschlossenem Gefäss schliesslich eine grössere negative Ladung erreicht werden konnte, als wenn dasselbe offen gewesen war. Als Beispiel diene eine Messung (Fig. 7), bei welcher vorher einen Tag gelüftet worden war. Dann wurde, ohne an der gegenseitigen Lage der Apparatteile etwas zu ändern, das Gefäss 2 Tage geschlossen gehalten.

Tabelle 6.

t =	10	20	30	40	50	60 sec
1. Vorher offen	498	495	493	492	493	494
2. 2 Tage geschl.	493	485	479	476	472	468

(Das Wasser fiel in schwachem Strahle auf das Drahtnetz.)

Diese Erscheinung findet wohl ihre Erklärung in dem Resultate der Herren Elster und Geitel[1]), dass abgeschlossene Luftmassen einen höheren Ionengehalt aufweisen. Eine Bestätigung erhielt ich in folgender Weise:

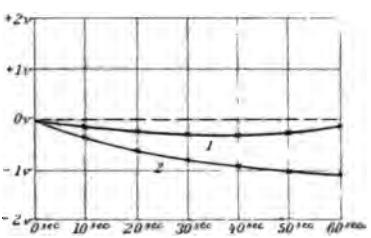


Fig. 7.

Da bei den Versuchen, bei welchen die Luft künstlich ionisirt wurde, vom Abstellen des Inductoriums (welches den Strom für die Röntgenröhre lieferte) bis zum Einsetzen des Strahles immerhin einige Zeit (etwa $^1/_2$ Min.) verstrich, war es sicher[2]), dass ich gar nicht das Ionenmaximum benutzte, sondern dass der grösste Teil der Ionisirung bereits zurückgegangen war. Ich suchte darüber Aufschluss zu erhalten, dem ich in verschiedenen zeitlichen Abständen nach Ab-

1) J. Elster u. H. Geitel, Phys. Zeitschr. 2. p. 116. 560. 1901.

2) E. Rutherford (Phil. Mag. 44. p. 423. 1897) zeigte, dass nach etwa 8 Sec. die Ionisation nur mehr $^1/_9$ des ursprünglichen Wertes auf-ist.

sperrung der Röntgenstrahlen den Strahl laufen liess. Bede wie bisher, die Zeit nach dem Einsetzen des Strahles, Zeit nach Abstellen des Inductoriums, dann stellen sic Resultate in folgender Tabelle dar.

Tabelle 7.

$t =$	10	20	30	40	50	6
$t' = 30$ sec	486	480	477	474	472	
$t' = 1$ min	488	482	478	475	474	
$t' = 2$ „	487	482	478	475	473	
$t' = 5$ „	488	483	479	477	476	
$t' = 15$ „	487	488	480	477	475	
$t' = 30$ „	488	484	481	478	476	

Man sieht, dass die erhaltenen negativen Ladungen (anfangend von 30 Sec.) beinahe unabhängig sind. Das wird durch die Röntgenstrahlen in den höheren Ionen (neben einer rasch vorübergehenden noch höheren Ionisi übergeführt, den dasselbe auch bei langer Abgeschlosse mit der Aussenluft erreicht. Man braucht nur den El metergang hier mit dem Gang in der vorigen Tabelle (T zu vergleichen. Der hohe Ionengehalt, den die Röntgenstr in einem Gase, das vorher mit der atmosphärischen communicirte, hervorriefen, verschwindet also anscheinend vollständig, sondern geht nur bis zu dem Werte zurück, d in der Luft oder an den Gefässwänden vorhandene radio Substanz (nach Elster und Geitel) aufrecht zu erhalten ve

Es dürfte vielleicht der Elektrometergang interes wenn nach obigen Versuchen geöffnet wurde. t'' bedeut Zeit, während welcher das Gefäss B durch Abnahme Deckels bei D geöffnet war.

Tabelle 8.

$t =$	10	20	30	40	50	6
$t'' = 5$ min	490	488	485	483	482	
$t'' = 20$ „	493	492	492	493	494	
$t'' = 50$ „	493	497	498	500	506	

Die Abnahme der negativen Ladung, hervorgerufen Verminderung des Ionengehaltes, ist sehr deutlich.

3. Abhängigkeit der negativen Elektrisirung des Wassers von der Länge des Strahles.

Wenn bei höherem Ionengehalt in der Volumeneinheit eine höhere negative Ladung des Wassers erreicht werden kann, kann die Wirkung erhöht werden, wenn man dem Wasser einen längeren Weg, und damit eine grössere Ionenzahl darbietet?

Um das zu untersuchen, wurde das Gefäss *A* wieder durch ein an Seidenfäden gehaltenes Drahtnetz ersetzt und in verschiedenen Höhen innerhalb des Gefässes *B* aufgehängt. Bedeutet *h* die freie Fallhöhe des Wassers, dann ergeben die Messungen (Fig. 8):

Tabelle 9.

$t =$	10	20	30	40	50	60 sec
1. $h = 12$ cm	500	499	498	497	495	493
2. $h = 25$ „	495	487	485	483	480	478
3. $h = 60$ „	492	485	479	474	470	467

Die obige Frage beantwortet sich also im bejahenden Sinne.

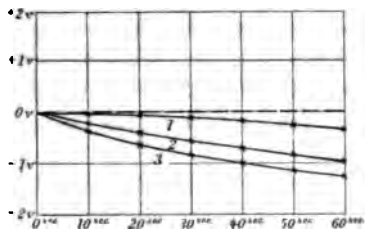


Fig. 8.

4. Einfluss der Druckhöhe.

Da mit wachsender Druckhöhe des Wassers die „Lenard-Wirkung" zunimmt, so war zu erwarten, dass die Aufnahme negativer Ladung sich scheinbar vermindern würde. Es zeigte sich jedoch das merkwürdige Resultat, dass auch der Aufnahme negativer Elektricität eine grössere Druckhöhe günstig war, aber nur bis zu einem bestimmten Punkte. Hatte vorher die Aufnahme negativer Elektricität überwogen, so kam jetzt

die „Lenard-Wirkung“ ins Uebergewicht, wie aus der Tab. 10 ersichtlich ist. H bedeute die Druckhöhe.

Tabelle 10.

t =	10	20	30	40	50	60 sec
1. H = 20 cm	498	492	486	481	477	474
2. H = 30 „	493	484	479	475	472	470
3. H = 50 „	489	479	474	470	469	467
4. H = 70 „	488	487	484	485	486	487

Die grössere Aufnahme negativer Elektricität bei höherem Drucke findet wohl ihre Erklärung in der besseren Ventilation stärkerer Strahlen. Eine Grenze ist gegeben, wenn trotzdem nicht genügend Ionen nachgeschoben werden können, um die „Lenard-Wirkung“, die ja auch mit der Druckhöhe wächst, zu übertreffen.

Eine Bestätigung für diese Ansicht erhielt ich, als ich zuerst längere Zeit den Strahl bei Druckhöhe 4. hatte laufen lassen und dann sofort zur Druckhöhe 1. überging (Fig. 9).

Folgendes waren die nach je 10 Sec. notirten Scalenwerte bei Druckhöhe 1.

Tabelle 11.

502	505	508	511	513	513	515	515	516	517	514	518	516
506	504	501	497	495	492	491	490	487	486	484	481	479

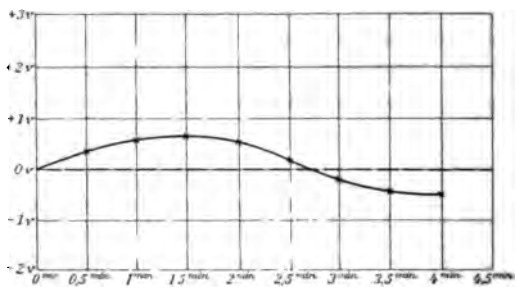


Fig. 9.

Man sieht, wie lange es brauchte, bis dem Strahl bei Druckhöhe 1. genügend Ionen zugeführt wurden, dass er negative Ladung anzeigen konnte.

5. Einfluss der Luftfeuchtigkeit.

häufig bemerkte ich, wenn das Gefäss *B* 2 Tage gehalten worden war, dass der erste Strahl keine oder nge negative Ladung aufnahm und erst der zweite negative Beträge anzeigte. Es scheint eine gewisse tigkeit der Aufnahme negativer Ionen günstig zu sein.

6. Versuche mit Kohlensäure.

Zeleny[1]) wurde das Verhältnis der Geschwindigr negativen und der positiven Ionen in verschiedenen estimmt. Zeleny fand für alle Gase einen Wert ls 1, ausgenommen für Kohlensäure. Für Luft war 1,24, für Kohlensäure 1,0. Da die Aufnahme negaktricität aus der Luft gerade auf dieser verschiedenen chwindigkeit beruht, war es von Interesse, die Luft ohlensäure zu ersetzen. Die erste Reihe giebt die für den durch Luft fallenden Strahl, die zweite unter Verhältnissen die Resultate, wenn eine halbe Stunde ure eingeströmt war.

Tabelle 12.

	10	20	30	40	50	60 sec
	472	460	450	443	438	434
	496	490	487	483	480	478

sieht die Abnahme der Wirkung in Kohlensäure.

suchung der Luft nach dem Durchgange des Strahles.

in der Strahl negative Ionen aus der Atmosphäre nmt, muss ein Ueberschuss an positiven im Gefässe n.

dies zu untersuchen, musste ein Apparat von kleineren nen benutzt werden. Es wurden zwei Blechbüchsen 'eise miteinander verlötet, dass ihre Böden aneinander Die Böden waren mit einer Reihe kleiner Löcher , sodass das Wasser, das man in die eine der Büchsen

[1]) Zeleny, Phil. Mag. 46. p. 120. 1898.

goss, als Regen durch die andere fiel. In die zweite Büchse mündete ein Röhrchen, durch welches die Luft nach einem eng aufgerollten Drahtnetz abgesaugt werden kann. Das Drahtnetz war mit einem empfindlichen Dolezalek-Elektrometer verbunden.

Mit dieser Anordnung liess sich eine positive Ladung der Luft nachweisen, wenn Wasser durch dieselbe gefallen war.

8. Versuche mit anderen Substanzen.

Es war von Interesse zu sehen, ob auch andere Körper als reines Wasser negative Elektricität aus der Luft aufnahmen.

Zunächst wurden zwei andere Flüssigkeiten, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff, untersucht und das gleiche Verhalten constatirt. Dann liess ich Eisenfeilspäne und Sand von einer zur Erde abgeleiteten Eisenplatte auf eine Platte desselben Materiales fallen und erhielt ebenfalls negative Elektricität. Doch ist dem kein Gewicht beizulegen, da für die Eisenfeile eine elektrische Potentialdifferenz der Eisenteile, für den feinen Sand Reibungselektricität als Erklärung herangezogen werden kann.

Die Versuche mit Wasser — und Ammoniak und CS_2 — sind in der Beziehung einwandsfrei, da die „Lenard-Wirkung" stets eine willkommene Controle bot.

Schlussfolgerung.

Die vorliegenden Beobachtungen scheinen uns eine dritte Quelle der negativen Erdladung und der entsprechend positiven Ladung der atmosphärischen Luft zu geben.

Von den Herren Elster und Geitel[1]) wurde in dem Einströmen negativer Ionen aus der umgebenden Luft in Analogie mit den bereits erwähnten Versuchen von Zeleny[2]) eine Möglichkeit gegeben, die negative Erdladung zu erklären.

1) Vgl. H. Geitel, Ueber die Anwendung der Gasionen auf die Erscheinungen der atmosphärischen Elektricität. Braunschweig 1901.

2) Vgl. auch E. Rutherford, Phil. Mag. 43. p. 241. 1897.

Von Hrn. C. T. R. Wilson[1]) wurde gezeigt, dass die negativen Ionen leichter Condensationskerne für den atmosphärischen Wasserdampf als die positiven Ionen werden können. Daraus resultirt eine überwiegend negative Ladung des Regens.

Nunmehr sehen wir die Möglichkeit, dass auch die einzelnen Regentropfen auf ihrem Wege durch die besonders in höheren Schichten ionenreiche Luft negative Ionen daraus fortnehmen und damit negative Ladung der Erde zuführen können.

Elster und Geitel[2]) konnten bei der Untersuchung der elektrischen Ladung des Regens mehr Fälle negativer als positiver Ladung constatiren.

Leider sind die langen und eingehenden Beobachtungen derselben vor dem Jahre 1892 angestellt, in welchen Hr. Lenard zeigte, dass Wasser, welches gegen eine Metallscheibe spritzt, positive Elektricität annimmt. Ihre Versuchsanordnung ist dazu angethan, die „Lenard-Wirkung" hervorzurufen. Es möge für spätere Messungen der elektrischen Ladung des Regens auf diese grosse Fehlerquelle hingewiesen werden, die sich durch geeignete Vorrichtungen bedeutend vermindern lässt.

München, Physik. Institut der Universität, Juni 1902.

---

1) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. **64.** p. 127. 1898.

2) J. Elster u. H. Geitel, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **99.** p. 421. 1890.

(Eingegangen 20. Juni 1902.)

13. *Ueber das Mundbarometer; von P. Grützner.*

Vor einigen Jahren habe ich[1]) ein einfaches und billiges Barometer beschrieben und abgebildet, welches sich inzwischen vortrefflich bewährt hat. Das Princip dieses kleinen Apparates ist ausserordentlich einfach. Es ist ein kleines Luftbarometer bei constanter Temperatur und besteht aus einer flachen hohlen Glaskugel, in welche ein beiderseits offenes, anfangs in einem Bogen gekrümmtes, dann gerades enges Glasrohr einmündet. Das Glasrohr ist in Millimeter eingeteilt und trägt die Zahlen der Scala in Spiegelschrift. Die flache Kugel und das aus ihr hervortretende Glasrohr sind teilweise mit gefärbtem Paraffin gefüllt. In der Kugel befindet sich also ein abgeschlossener Luftraum, dessen Grösse natürlich abhängt von der Temperatur und vom Luftdruck, und wenn erstere constant ist, nur vom Luftdruck.

Ausserdem ist noch ein kleines Bleiküchelchen an einem Faden an dem Glasrohr befestigt, welches dazu dient, den Apparat senkrecht zu halten.

Die Anwendungsweise des Apparates ist sehr einfach. Man nimmt die flache Kugel unter die Zunge und schliesst die Lippen. Die Flüssigkeit steigt infolge der Erwärmung der Luftblase in der senkrechten Glasröhre in die Höhe und nimmt nach kurzer Zeit ihre höchste Stellung ein. Hat sie diese erreicht, so liest man bei senkrechter Haltung des Apparates die Stellung der Flüssigkeit in einem kleinen Handspiegel ab, den man sich in entsprechender Entfernung vor die Augen hält.

Da die Temperatur unter unserer Zunge ziemlich constant ist und nach ausserordentlich vielen, von mir angestellten Messungen bei mir und einigen anderen Personen unter normalen Verhältnissen im Mittel etwa 36,7° C. beträgt, so

1) P. Grützner, Blätter des schwäb. Albvereins 7. p. 75. 18 Mitteilungen des deutsch. u. österr. Alpenvereins p. 157. 1895.

der kleine Apparat, wenn er einige Zeit unter der Zunge gelegen hat, ein Barometer geworden und zwar, wie ich gleich hinzufügen möchte, kein schlechtes.

Kürzlich hat Naber[1]) in diesen Annalen einen interessanten Aufsatz über das Luftbarometer veröffentlicht, indem er sowohl die Geschichte dieses Apparates dargelegt, als auch selbst einige offenbar äusserst empfindliche Luftbarometer beschrieben hat. In diesem Aufsatz erwähnt er auch meines Mundbarometers mit folgenden Worten: „Und wiewohl Calantarients als auch später Callendar automatischen Ausgleich des Temperatureinflusses erdachten, und neuerdings Grützner einen Apparat vorschlug, der bei constanter Temperatur (n. b. der Zunge) abgelesen werden soll (und wohl zu einfach, auch für Bergsteiger, zu sein scheint); — das Hooke'sche Barometer hat sich bis jetzt nicht wieder geltend machen können." Weil mir nicht recht klar ist, was Naber mit dieser Kritik meines Barometers meint (da Einfachheit eines Apparates meines Wissens noch nie ein Fehler war oder ist oder je sein wird), so will ich einige Zahlen mitteilen, die ich kürzlich mit einem kleinen Mundbarometer, das 17 g wiegt, 17 cm ang und 6,8 cm breit ist, gewonnen habe. Vielleicht interessiren diese Zahlen auch einige Leser diesen Annalen.

Tag	Stunde	Aneroid-barometer in mm Hg	Zimmer-temperatur in C.°	Mund-temperatur in C.°	Mund-barometer in mm	Bemerkungen
1901						
1) 24. Juli	4^h Nachm.	726,3	22,2	36,89	22,0	1—7 und 37 beob. in Tübingen (350 m)
2) 25. „	11,20^h Vorm.	728,5	20,9	36,48	19,9	
3) 27. „	10,00 „	729,0	18,6	36,65	19,2	Kühl, regnerisch
4) 29. „	11,55 „	733,5	22,0	36,84	16,9	
5) 1. Aug.	12,25^h Nachm.	729,8	22,6	36,8	20,0	
6) 4. „	10,53^h Vorm.	735,1	23,1	36,86	16,0	Helle Sonne, warm
7) 5. „	10,20 „	732,4	22,3	36,95	17,7	
8) 6. „	6,0^h Nachm.	690,0	—	—	47,1	8—63 ausser 19—21 beob. in Oberstdorf im Allgäu (815 m)

1) H. A. Naber, Ann. d. Phys., 4. p. 815. 1901.

Tag	Stunde	Aneroid-barometer in mm Hg	Zimmer-temperatur in C.°	Mund-temperatur in C.°	Mund-barometer in mm	Bemerkungen
1901						
9) 7. Aug.	11,25 h Vorm.	691,2	—	—	46,0	Regen
10) 9. „	6,30 „	696,0	—	—	41,0	Schön sonnig, Nachmittags fernes Gewitter
11) 11. „	9,05 „	692,3	—	36,71	44,5	Nachm. Gewitter
12) 12. „	7,00 „	692,3	—	36,35	44,0	Kühl
13) 13. „	7,50 „	693,5	—	36,33	42,6	Kühl, regnerisch
14) 14. „	9,15 „	693,0	—	36,54	42,7	
15) 15. „	7,90 „	691,9	—	—	43,2	Regen
16) 16. „	7,48 „	693,7	—	36,55	42,3	Regen
17) 17. „	7,34 „	697,9	—	36,35	38,5	Regen
18) 18. „	7,30 „	696,5	—	36,35	39,8	Kühl, nebelig
19) 19. „	4,45 „	695,0	—	36,80	40,9	Besteigung des Nebelhorns (2224 m). Hinter der Trettachbrücke
20) 19. „	9,30 „	594,2	—	35,65	120,0	An den Tischen unter dem Gipfel kühl
21) 19. „	10,50 „	611,0	—	36,15	108,5	In der Hütte
22) 19. „	4,20 h Nachm.	694,0	—	36,65	42,0	In Oberstdorf, sonnig
23) 20. „	9,10 h Vorm.	694,2	—	36,46	41,5(?)	Wolkig, warm
24) 21. „	8,05 „	696,8	—	36,30	39,2	Nebelig, kühl
25) 22. „	1,00 h Nachm.	696,2	—	36,30	39,4	
26) 23. „	7,10 „	696,0	—	37,00	41,0	Nach starkem Marsch in sonnigem Wetter
27) 24. „	4,45 „	694,1	—	37,19	42,9	Sehr warm u. schwül
28) 25. „	8,45 h Vorm.	692,5	—	36,59	43,5	Schwül
29) 26. „	7,40 „	687,0	—	36,29	47,3	Trübe, Nachts Gewitter
30) 27. „	9,38 „	691,0	—	36,45	44,0	Kühl
31) 28. „	7,14 „	691,0	—	36,31	44,0	Regen
32) 29. „	8,01 „	694,0	—	36,36	41,0	Regen
33) 30. „	7,28 „	696,8	—	36,45	39,0	Schön und frisch
34) 31. „	6,28 „	694,0	—	36,35	41,0	Cirruswolken ziehen von Westen
35) 1. Sept.	11,15 „	692,3	—	36,55	42,7	Schwacher Regen
36) 2. „	8,00 „	692,0	—	36,30	42,9	Regen kühl
37) 4. „	11,26 „	728,0	19,0	36,30	19,0	Beobachtet in Tübingen. Regen

Zum besseren Verständnis dieser Tabelle sei folgendes hinzugefügt. Mein im übrigen vorzügliches Aneroidbarometer, welches ich Wochen lang mit einem Quecksilberbarometer verglichen hatte, zeigte stets 8 mm weniger als dieses an. Die oben erwähnten Barometerstände sind also alle um 8 mm zu niedrig.

Was dagegen mein Mundbarometer anlangt, so folgt als Mittel aus den oben aufgezeichneten 37 Beobachtungen, dass 1 mm Quecksilber des gewöhnlichen, beziehungsweise des Aneroidbarometers etwa 0,74 mm meines Mundbarometers entspricht. Dieses Verhältnis trifft nun selbstverständlich nicht bei jeder Zahl zu; denn einmal sind obige Beobachtungen — wie übrigens alle Beobachtungen — nicht frei von Fehlern. Ferner aber habe ich absichtlich auch alle *die* Werte aufgenommen, die durch abnorme Mundtemparaturen nach unten und namentlich nach oben ein wenig verschoben waren, wie z. B. die Beobachtung 20. Da ich den übrigens ganz bequemen Aufstieg von unten bis zum Gipfel (etwa 1400 m) ohne Pause in gleichmässigem Schritt gemacht hatte, dann oben und später eine kleine Strecke unter dem Gipfel in Hemdsärmeln mich ein wenig ausruhte, sank meine Zungentemperatur, die sich bekanntlich immer der Hauttemperatur ein wenig anschliesst, ziemlich bedeutend. Mein Mundbarometer zeigte also etwa 3 mm zu niedrig. Eine weitere Beobachtung, bei welcher aber mein Mundbarometer entschieden zu hoch zeigte, ist die Beobachtung 26, in welcher meine Zungentemperatur wohl infolge eines mehrstündigen anstrengenden Marsches in heisser Sonne 37,0° aufwies.

Aber trotzdem ist es mir unter den genannten Beobachtungen und unter unzähligen anderen niemals begegnet, dass durch die Zungentemperatur oder andere unbekannte Einflüsse das Mundbarometer die Veränderung des Barometerstandes falsch angezeigt hätte, sondern immer, wenn das Barometer sank, stieg das Mundbarometer und wenn jenes fiel, stieg das letztere und zwar ungefähr in dem oben genannten Verhältnis von 1 : 0,74.

Ein mir befreundeter Professor der Physik berichtete mir von seinem Mundbarometer, dass in dem von ihm an ein und demselben Ort „beobachteten Intervall von 724—732 mm Hg,

(auf das sich eine ganze Reihe von Beobachtungen bezogen), mit überraschender Constanz 1 Scalenteil des Mundbarometers (= 1 mm) sehr nahe 1 mm Hg entsprach."

Ich hatte dieses sein Barometer so geaicht, während das meinige das obige Verhältnis zeigte. Ich brauche kaum zu erwähnen, dass man es in der Hand hat, durch Veränderung der Luftblase und des Durchmessers vom Steigrohr die Empfindlichkeit in weiten Grenzen zu verändern. Nach meinen Erfahrungen empfiehlt es sich aber nicht, bei den von mir angenommenen Grössenverhältnissen über das Verhältnis 1 : 1 hinauszugehen. Derartige Barometer stellen sich auch unter denselben Bedingungen nach langen Zeiträumen wieder ziemlich genau auf ihre alte Höhe ein, wie die Beobachtungen 2, 3 und 37 zeigen. Nach längerer Zeit freilich stellt sich das Mundbarometer etwas zu niedrig ein. Nun auch gute Aneroidbarometer ändern in längerer Zeit ihre absoluten Werte.

Somit schliesse ich denn mit der Behauptung, dass mein *Mundbarometer* zwar keineswegs ein Präcisionsinstrument ist, aber infolge seiner geringen Grösse, seiner Leichtigkeit, seines geringen Preises von 2 Mk. und, last not least, seiner Leistungen ein durchaus *brauchbares Instrument darstellt*, welches namentlich irgendwie grössere Barometerschwankungen vollkommen sicher anzeigt und in den meisten Fällen auch ihrer Grösse nach zu bestimmen gestattet.

Tübingen, Physiologisches Institut.

(Eingegangen 25. Juni 1902.)

14. *Bemerkungen zum Aufsatze der Herren Nernst und Riesenfeld: „Ueber elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel; von W. Hittorf.*

In dem vor kurzem in diesen Annalen[1]) erschienenen Aufsatze wird den Erscheinungen, welche tierische Membranen (dünne Darmhäutchen) in Salzlösungen beim Durchgange des elektrischen Stromes zeigen, und welche ich in der Zeitschrift für physik. Chemie[2]) beschrieben habe, eine Deutung gegeben, die ich nicht für richtig halten kann. Sie wurde auch in der diesjährigen Hauptversammlung der Elektrochemischen Gesellschaft in Würzburg, nachdem ich einen Vortrag über das Verhalten der Diaphragmen während der Elektrolyse gehalten hatte, von einem Mitgliede meiner Auffassung entgegengestellt, und bereits dort habe ich die beiden Gründe, welche mich gegen dieselbe bestimmen, hervorgehoben.

Der erste besteht darin, dass in der gequollenen Membran das Lösungsmittel des Salzes (Wasser) dasselbe geblieben ist. Den zweiten bildet die Thatsache, dass auf der Seite der Membran, welche nach der Anode gewendet ist, und an welcher der Salzgehalt der Lösung sich vermehrt, eine gleichzeitige Zunahme des Wassers nachgewiesen werden kann. Es tritt concentrirtere Lösung hier aus der Membran. An der anderen Seite derselben, die nach der Kathode gerichtet ist, erfolgt gleichzeitig der Austritt einer verdünnten Lösung. Dieses Verhalten der Membran ist in quantitativer Hinsicht in den wässerigen Lösungen der verschiedenen Salze sehr verschieden. Bei mehreren, wie bei vielen Salzen der Alkalien tritt keine Scheidung der Lösung in einen concentrirteren und verdünnten Teil ein, sondern die Flüssigkeit bewegt sich hier, wie es alle Salzlösungen in den nichtquellenden Diaphragmen (z. B. von Thon) thun, mit constant bleibender Concentration nur

1) W. Nernst u. E. H. Riesenfeld, Ann. d. Phys. 8. p. 600. 1902.
2) W. Hittorf, Zeitschr. f. physik. Chem. 39. p. 613. 1901.

in der Richtung der positiven Elektricität. Deshalb habe ich den Vorgang als eine neue Seite der unter dem Namen „elektrische Endosmose oder Kataphorese" bekannten Erscheinung dargestellt und ihn so beschrieben:

In der quellenden Membran tritt eine Scheidung der Lösung in eine verdünntere und eine concentrirtere ein. Erstere, die wahrscheinlich unmittelbar an der inneren Oberfläche des tierischen Gewebes anliegt, wird vom Strome in der Richtung der positiven Elektricität bewegt. Letztere geht dagegen mit der negativen Elektricität und zwar, vielleicht weil die Reibung kleiner ist, in derselben Zeit in grösserer Menge, wie erstere.

Diese Darstellung will nur den thatsächlichen Verhältnissen Ausdruck geben und soll keineswegs eine Erklärung sein. Im Gegenteil ist der ganze Vorgang der Kataphorese für mich noch rätselhaft und bedarf der weiteren Untersuchung, welcher ich noch obliege.

Nach meiner Rückkehr von Würzburg bin ich bemüht gewesen, bezüglich des ersten Grundes, auf welchen meine Auffassung sich stützt, den experimentellen Nachweis zu bringen, *dass die Ueberführungszahlen in der gequollenen Masse unverändert bleiben.* Ich habe nämlich die verdünnte Lösung von $CdCl_2$ in der Wärme mit so viel Gelatine versetzt, dass sie beim Erkalten auf die Zimmertemperatur erstarrte, und diese in dem einfachen Gefässe ohne Diaphragma, welches in Fig. 1 und 1a jenes Aufsatzes p. 616 und p. 619 abgebildet ist, der Elektrolyse unterworfen. Die gelatinirte Masse leitet bekanntlich den Strom ebensogut, wie die gewöhnliche Lösung. Sie wurde warm in das Gefäss gebracht und füllte nach dem Erstarren den grösseren Teil desselben aus. Oben um die Kathode, welche aus Quecksilber bestand, befand sich dieselbe Lösung ohne den Zusatz von Gelatine. Dies war nötig, weil in der gelatinirten Masse Strömungen sich schwierig bilden, und daher in derselben an der Kathode die Zufuhr von Salz aus der weiteren Umgebung durch dieselben fast wegfällt. Die Lösung wird dann hier bei der Elektrolyse bald so verdünnt, dass ein grosser Widerstand entsteht und eine starke Abnahme der Stromintensität sich einstellt.

Die Analyse der mit Gelatine versetzten Lösung lässt sich auch in der Wärme nicht in der gewöhnlichen Weise durch

ung des Chlors als ClAg ausführen, da letzteres nicht ammelt und ausgewaschen werden kann. Ich habe die zu alysirende abgewogene Masse in einer Platinschale, um die rflüchtigung des Chlors zu verhindern, mit einer überschüssigen enge von reinem Co_3Na_2 versetzt, zum Trocknen abgedampft nd geglüht. Nachdem so die Gelatine zerstört war, wurde ei aufgelegtem Deckel vorsichtig Salpetersäure so lange zugesetzt, als Aufbrausen erfolgte und die Lösung dann von den Kohlenteilchen abfiltrirt. Als letztere so ausgewaschen waren, dass NO_3Ag keine Trübung im Filtrat mehr bewirkte, fällte man endlich das Chlor als ClAg. Die Ergebnisse der Analyse lasse ich hier folgen.

Gelatinirte Lösung von CdCl.

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag	Lösung nach der Elektrolyse mit Ausschluss des Verlustes der Anode		Ueberführung	
wog	gab	Gehalt		wog	gab	Cl	Cd
13,7028	0,7381 ClAg	1 Teil $CdCl_2$ in 49,24 Teile Lösungsmasse	0,4617	42,3985	1,6598 ClAg	0,551	0,449

Als Ueberführung des Chlors wurde hier 0,551 gefunden, während sie früher in der reinen wässerigen Lösung 0,564 bis ,568 betrug. Der Unterschied liegt innerhalb der Fehlergrenze obiger Bestimmung. Denn einmal enthält die käufliche Platineplatte, welche benutzt wurde, stets Salzspuren, die kaum entfernt werden können; dann kann durch das Spritzen bei der Entwickelung der Kohlensäure sehr leicht ein kleiner Verlust entstehen.

Münster i. W., den 28. Juni 1902.

(Eingegangen 30. Juni 1902.)

15. *Bemerkungen zu meinem Aufsatz: „Photographie der ultraroten Spectren der Erdalkalimetalle“* [1]*; von Hans Lehmann.*

Bei der Abfassung des genannten Aufsatzes ist mir eine Arbeit der Herren Kayser und Runge aus dem Jahre 1894[2] entgangen. Nach dieser Arbeit ist Hr. Rydberg[3] als Entdecker der zweiten Nebenserie des Strontiums zu bezeichnen, auf Grund dessen Vermutung die Herren Kayser und Runge die gesuchten Linien auch wirklich auffanden, während nach ihren älteren Untersuchungen diese Serie noch nicht gebildet werden konnte. — Es handelt sich hier um das Strontiumtriplet der Ordnungszahl $n = 3$ der zweiten Nebenserie, welche Linien Huggins schon vor langen Jahren gemessen hat zu 6790, 6885, 7208 Å. Der Vergleich meiner photographischen Messungen mit den spectrometrischen der Herren Kayser und Runge ergiebt folgende Differenzen:

K. u. R.	L.	Δ
6791,4	6792,2	− 0,8
6878,8	6880,7	− 1,9
7070,7	7070,4	+ 0,3

Hier ist noch zu bemerken, dass die Messungsgenauigkeit der nach der Coincidenzmethode photographirten Linien des grünen Eisenspectrums dritter Ordnung und des roten Strontiumspectrums zweiter Ordnung etwas geringer wird als beim Uebereinanderphotographiren von Rot bez. Ultrarot und Blau. Die Farbencurve der benutzten Objective hatte nämlich ihren Scheitel etwa bei *b*, sodass nur Rot bez. Ultrarot und Blau zugleich auf der Platte vollkommen scharf erscheinen konnten. So stimmen meine Messungen z. B. der ultraroten Natrium-

1) H. Lehmann, Ann. d. Phys. 8. p. 643. 1902.
2) J. R. Rydberg, Wied. Ann. 50. p. 625. 1893.
3) H. Kayser u. C. Runge, Wied. Ann. 52. p. 214. 1894.

oder Calciumlinien gut mit denen von P. Lewis überein. Dass der mittlere Messungsfehler bei der Coincidenzmethode als eine Function der Achromatisirung aufzufassen ist, sieht man sehr deutlich aus der Tabelle der Wellenlängen vom Baryumspectrum (l. c. p. 650), deren linke Seite die Werte enthält, welche aus der Coincidenz der ersten (Ultrarot) und zweiten Ordnung (Blau) folgen, wo also die Achromatisirung vollkommen ist, während die rechte Seite oben Werte enthält, die aus der Coincidenz der zweiten Ordnung (Rot) und der dritten (Grün) hervorgingen. Infolge der unvollkommenen Achromatisirung der Objective für diese Gebiete resultirt ein grösserer Messungsfehler als weiter unten, wo schon wieder Rot und Blau coincidirt.

Dass diese Thatsache nur eine Verbreiterung der Linien, aber keine wahrnehmbare Verschiebung der zu vergleichenden Spectren gegeneinander zur Folge hat, davon habe ich mich wiederholt durch Ausmessung bekannter Spectren überzeugt; auch lässt dies schon die Inconstanz der Differenz Δ der oben angeführten Messungsresultate erkennen.

München, Juli 1902.

(Eingegangen 3. Juli 1902.)

16. *Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. E. Hoppe: „Unipolare Induction“; von E. Lecher.*

Ob ein um seine Axe rotirender cylindrischer Magnet elektrostatische Ladungen annimmt oder nicht, lässt sich nur durch Versuche mit ungeschlossenen Strömen entscheiden. Darum bringt auch die Arbeit des Hrn. E. Hoppe in diesen Annalen[1]) nichts Neues. Mit welcher Theorie auch immer man arbeitet, das experimentell gefundene Resultat ist selbstverständlich.

Wenn ich von der Mitte der Axe *b* eines Cylindermagneten im Aequator eine radiale Leitung *c* nach aussen führe und von da ausserhalb des Magneten mit einem Drahte *o* über einen Pol wieder zur Axe zurückkehre, so darf bei Rotation des Ganzen kein Strom entstehen. Rotiren die Kraftlinien mit dem Magneten, so ist nirgends eine elektromotorische Kraft wirksam. Stellen wir uns aber auf den Standpunkt Faraday's, dass die Kraftlinien im Raume feststehen, so wirken in *c* und in *o* elektromotorische Kräfte, welche gleich gross und entgegengesetzt sind; es werden die Pol- und Aequatorflächen elektrostatisch geladen: ein continuirlicher unipolarer Inductionsstrom ist aber unmöglich.

1) E. Hoppe, Ann. d. Phys. 8. p. 663. 1902. Die Bedeutung der Buchstaben ist dieselbe wie bei Hrn. Hoppe.

(Eingegangen 2. Juli 1902.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

The European

Weston Electrical Instrument Co.

G. m. b. H.

Specialfabrik für elektrische Messinstrumente.

Berlin S., Ritterstrasse 88.

Die „Weston'schen Fabrikate" sind unerreicht in jeder Beziehung und warnen wir vor geringwerthiger Nachahmung.

Weston sperrbares Normal-Voltmeter für Wechsel- und Gleichstrom.

= Cataloge =

auf Anfrage gratis.

PAUL BUNGE

HAMBURG, Ottostrasse 13.

Na erste Preise auf sämmtlichen beschickten Ausstellungen.

Brüssel 1897 — Diplome d'honneur und Extra-Ehrenpreis von Fr. 500.—, Weltausstellung Paris 1900 — Grand Prix.

Mechanisches Institut,

gegründet 1866.

Specialität:

Physikalische und analytische Wagen

in garantirt vorzüglichster Ausführung und allen Preislagen.

Schnellschwingende

Wagen für Chemiker

**

Preislisten kostenfrei.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

JAUMANN, G., Leichtfassliche Vorlesungen über Elektrizität und Licht. 8°. [XII, 375 S. m. 188 Abb.] 1901. *ℳ* 6.—; geb. *ℳ* 7.20

Monatsschrift für höhere Schulen: Das Buch ist aus volkstümlichen Universitätsvorlesungen vor Anfängern an Hochschulen und Lehrern an Mittelschulen hervorgegangen. Solche Hörer und Leser dürften über genügendes Anschauungsvermögen verfügen, um die übrigens sehr klare hydrodynamische Einleitung und ihre spätere Anwendung auf die Maxwellsche Theorie zu verstehen. Die wenigen Formeln beschränken sich auf die elementarste Algebra. Jedenfalls kann das Buch bei dem glücklichen Griffe des Verfassers für einfache und anschauliche Analogieen Anfängern mit einiger Vorbildung warm empfohlen werden. *A. Sörb.*

Otto Wolff, Werkstatt für elektrische Messinstrumente.

Berlin W., Carlsbad 15.

Spezialität seit 1890:

Präcisions-Widerstände a. Manganin

nach der Methode
der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt
(Vergl. Zeitschrift für Instrumentenkunde
all 1889, Januar 1890, Nov.-Dezember 1896.

Normal-Widerstände von 0,001—1 Ohm
— Präzisions-Widerstände von 1—5 000 Ohm mit Ventilations- oder Luftkühlung, für Strombelastung bis 500 Amp. — Rheostaten, Messbrücken, Drähte, Thomson'sche Doppelbrücken für technische Messungen, mit Stöpsel oder Kurbelschaltung, in jeder gewünschten Ausführung. — Kompensations-Apparate für genaue Spannungsmessung in 6 Modellen. — Normal-Elemente (regelmässig von der Physik.-Techn. Reichsanstalt). — Sämtliche Widerstände auf Wunsch als Präzisionswiderstände beglaubigt. — Verkaufslager von Manganin-Draht und -Blech von der Isabellenhütte in Dillenburg.

— *Illustrierte Preisliste.* —

Photometer

Spectral-Apparate

Projektions-Apparate

Glas-Photogramme

Optisches Institut von **A. Krüss**

Inh.: Dr. Hugo Krüss HAMBURG

Carl Zeiss, Optische Werkstätte, Jena.

Berlin NW., Dorotheenstr. 29. II.

London W., 29 Margaret Street, Regent Street.

Spektrometer und Refractometer für feste und flüssige Körper

(14 verschiedene Modelle) für physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungen, für Lehr- und Uebungszwecke, für die Zwecke der praktischen Optik, für krystallographisch-mineralogische Untersuchungen und für chemisch-technische Zwecke.

Prismen jeder Art und optisch-physikalische Präparate. Spektroskope.

(Hand- und Taschenspektroskope, Vergleichsspektroskope für die gleichzeitige Beobachtung von zwei bez. drei Spektren.)

Winkel- und Längenmessapparate.

(Goniometer, Dickenmesser, Comparatoren, Sphärometer, Focometer.)

Interferenzapparate.

(Dilatometer, Interferenzmessapparat, Interferenztischchen etc.)

Interferenzrefractometer und Schlierenapparate.

Stereoskopischer Entfernungsmesser

und verschiedene zu Demonstrationszwecken dienende Instrumente.

Ausführung von Neuconstructionen optischer Apparate nach speziellem Auftrag.

Beschreibung der einzelnen Apparate und Preislisten werden auf Wunsch gratis und franco zur Verfügung gestellt.

Ausserdem stehen Interessenten gratis und franco zur Verfügung unsere Kataloge über:

Mikroskope und mikroskopische Hilfsapparate,

Apparate für Mikrophotographie und Projection,

Mikroprojectionsapparate für durchfallendes und auffallendes Licht,

Photographische Objective und optisch-photographische Hilfsapparate,

Zeiss-Feldstecher und Relief-Fernrohre,

Neue binoculare und monoculare Stand-(Aussichts-)Fernrohre,

Astronomische Objective und Instrumente.

Rich. Magen,

Optiker und Mechaniker,

Berlin NW. 40, Scharnhorststr. 34a.

Für Spiegelgalvanometer:

Planparallel-Spiegel v. 3 bis 30 mm Durchm. Ganz dünn u. leicht, sowie Hohlspiegel von 14 mm Durchm. 1—1_{00} etc. bis 2 Mtr. Focus. Glasscalen von $1/_2$ bis 1_{00} Mtr. lang. Maassstäbe in Glas u. Metall (in beliebigen Intervallen) bis $1/_{100}$ mm genau. Interferenzgitter für Schaften von 10—400 Striche per mm. Planparallelglas jeder Stärke. Glasprismen. Metallspiegel in Spiegelmetall.

Preiscorrantabnisse gratis.

Paul Kröplin

Bützow i. M.

mech. Werkstätte für Lehrmit

Motorbetrieb,

liefert als Specialität

Apparate

nach Hertz, Marconi, Tesla, Röntgen, Lodge und Lecher

Funkeninductoren und polarisirte Relais

Alleinverkauf für Deutschland

A. Pichlers Wittwe u. Sohn, W

Wissenschaftliche und technische Instrumente

für elektrische und magnetische Messungen

liefern

Hartmann & Braun A.-G., Frankfurt a. M.

Die Firma unterhält ein mit allen modernen Hilfsmitteln reich ausgestattetes, unter wissenschaftlicher Leitung stehendes Laboratorium in besonderem Institutsgebäude.

Der 10 Bogen starke Katalog in 3 Ausgaben — deutsch, englisch, französisch — mit 200 Abbildungen und Beschreibungen, enthält besondere:

Galvanometer

verschiedener Gattung, mit Angaben über Empfindlichkeit,

alle Arten von

Widerstands-Messinstrumenten,

Normalien

nach Modellen der Physikal.-Techn. Reichsanstalt,

sämmtliche von **Fr. Kohlrausch** konstruirten Apparate,

neues Instrumentarium für Schulzwecke.

Ferner für elektrische Leitungen

Ampère- u. Voltmeter, Wattmeter u. Zähler

für Gleich- und Wechselstrom jeder Messgrösse.

Louis Müller-Unkel

Braunschweig, Rebenstr. 13.

Glastechnische Werkstätte.

Gegründet 1888. Specialitäten:

Vacuumelektroscope nach H. Pflaum.

Lichtelektrische Apparate — Tesla-Apparate — Transformatoren nach Elster u. Geitel. Geissler'sche — Crookes'sche — Röntgenröhren. Spectralröhren. Glaspräcisionsinstrumente.

Elektrizitätsgesellschaft

Gebr. Ruhstrat,

Göttingen.

Schlitten-, Schiefer- und Porzellanwiderstände von 15 ℳ an.

Schalttafeln

auf Schiefer oder Marmor

für physikalische, medizinische und technische Zwecke.

Dynamo-Maschinen, Elektromotoren,

sowie

Messinstrumente jeder Art.

Anfertigung elektrischer Apparate nach Zeichnung oder näherer Angabe.

Hauptkatalog gratis.

A. HAAK,

= Jena. =

Glastechnische ❀ ❀

❀ ❀ ❀ Werkstätten.

Thermometer

für Wissenschaft und Technik,

von —200 bis +575°.

Barometer

mit constantem Nullpunkt,

eigene Construction.

Elektrische Apparate und Röhren

nach Geissler, Crookes,

Hittorff, Röntgen, Puluj, Hertz, Lenard.

Volumetrische Messinstrumente.

Illustrirte Preislisten zu Diensten.

Dr. Rud. Franke & Co.

Ges. m. b. H.

Fabrik elektrischer Messinstrumente

HANNOVER.

Präcisions-Zeiger-Instrumente

für

Strom- und Spannungsmessungen

Spiegelgalvanometer.

Widerstände für Messzwecke.

Kompensatoren.

Kurvenindikatoren.

Keiser & Schmidt

Berlin N., Johannisstr. 20.

Ampèremeter und Voltmeter

nach Deprez-d'Arsonval, D. R.-P.

Funkeninduktoren, Condensatoren, Spiegelgalvanometer.

Thermo-Element

nach Angabe des Herrn Prof. Dr. Rubens.

Pyrometer

zum Messen von Temperaturen bis 1600° Celsius.

Galvanometer

zu Linde'schen Kältemessungen.

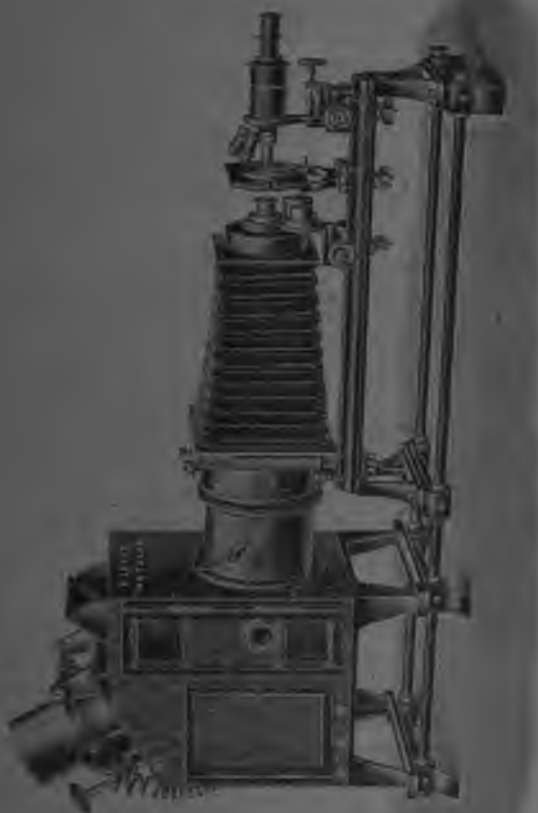
= Preisverzeichnisse kostenfrei. =

E. Leitz, Optische Werkstätte,

Wetzlar.

Zweiggeschäfte: Berlin NW., Luisenstr. 45.

New York 411 W., 59th Str. **Chicago** 659 W., Congress Str.



Mikroskope und **Nebenapparate.**

Ueber 55000 Leitz-Mikroskope im Gebrauch.

Photographische Objective; Anastigmate.

Periplan D.R.P. 116440.

Projections-Apparate

für auffallendes und durchfallendes Licht.

Projektionen mit den stärksten Mikroskopobjectiven, selbst Oel-Immersionen.

Vergrösserung bis 50000fach bei ausreichender Helligkeit.

— *Preislisten kostenfrei.* —

Dr. Schleussner's Trockenplatten

erfreuen sich auch in wissenschaftlichen Kreisen wegen ihrer hohen **Empfindlichkeit** und **Gleichmässigkeit** einer allgemeinen Beliebtheit.

Spezialitäten: Momentplatten für Astronomische und **Röntgen-aufnahmen**, für Aufnahmen fliegender Geschosse, **Microphotographie** und Spectralphotographie. — **Orthochromatische** Platten. **Ablöschplatten** für Lichtdruck, Cellulöidfolien. — Rollfilms für Tageslichtcameras.

Trockenplattenfabrik a. Actien

vormals **Dr. C. Schleussner** in **Frankfurt a. M.**

Doppelwandige Gefässe nach Dewar zu den Versuchen flüssiger Luft.

Anfertigung chemischer und physikalischer Glasinstrumente.
Röntgenröhren, Normal-Thermometer, geaichte Messgeräthe, Quecksilber-Luftpumpen, Marconiröhren etc.

Reinhold Burger, Berlin N., Chausseestr. 2E.
Fernsprecher-Amt III, 6836.

Ernst Maack,
Hamburg-Hohenfelde.
Spezial-Fabrik für
Mignon- u. Batterielampen
sowie Lämpchen
für medizin. Zwecke.

Bestes galv. Element

für physik.-chemische Laboratorien.
ff. Referenzen.
Broschüre gratis.
Umbreit & Matthes.
Leipzig-Pl. II.

J. Robert Voss, Mechaniker,
Berlin N.O. 18, Palisadenstr. 20.
Specialität: Influenz-Elektrisir-Maschinen aller Systeme
(auch die dazu gehörigen Nebenapparate)
und **Metall-Spiral-Hygrometer in allen Ausführungen.**

RICHARD MÜLLER-URI, Braunschweig,
neben der Techn. Hochschule.
Neueste glastechnische Constructionen. Quecksilber-Bogenlampen. Quecksilberlicht-Röhren. Lichtelektrische Apparate. Thermometer für flüssige Luft. Elektroskope. Braun'sche Röhren. Stromdemonstrationsapparat D. R. G. M. Wärmeleitungsapparat D. R. G. M. Original-Vacuumscala etc. etc.

Günther & Tegetmeyer.
Werkstatt für Präcisions-Mechanik
Braunschweig.
Wasserstrahl-Duplicatoren, Actinometer, Quadrantenelectrometer, Electroscope mit Natriumtrocknung (D. R. G. M.), Apparate zur Messung der Elektricitätszerstreuung in der Luft, etc. nach Elster und Geitel.

Registrir-Electroscope nach **Birkeland** (konstruirt für den Gebrauch bei der norwegischen Nordlicht-Expedition 1899).

Phototheodolite für meteorologische Zwecke nach Koppe.

Ablesefernrohre.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Immanuel Kant.
Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaft.

Neu herausgegeben mit einem Nachwort:

„Studien zur gegenwärtigen Philosophie der Mechanik"

von

Prof. Dr. **Alois Höfler.**

104 und 168 Seiten. 1900. Mark 6.—.

Bildet Band III
Veröffentlichungen der Philosophischen Gesellschaft an der Universität zu Wien.

Zeitschrift f. d. physikal. u. chem. Unterricht: Die hier neu herausgegebene Schrift Kants ist noch heute vorzüglich geeignet, in die Probleme einführen, die mit den Grundlagen der Mechanik verknüpft sind. Es ist gewiß der Philosophischen Gesellschaft an der Universität zu Wien als Verdienst anzurechnen, daß sie diese Schrift durch die vorliegende Herausgabe allgemeiner zugänglich gemacht hat. Die vom Herausgeber beigegebenen Studien setzen den Inhalt der Schrift in unmittelbare Beziehung zu den Diskussionen, die heut wieder aufs lebhafteste über die Prinzipien der Mechanik geführt werden, und können ebenfalls den Anspruch erheben, durch klare Begriffsbestimmungen die Erkenntnis selbst zu fördern. Die Schrift sei dem Leserkreis der Zeitschrift aufs wärmste empfohlen.

Vierteljahrsschrift f. wissensch. Philosophie: Die vorliegende Herausgabe der Kant'schen Schrift, welche sich, abgesehen von einigen Korrekturen nach dem Urtext von 1786 und nur wenig neuen Lesarten, eben Hartenstein'schen Text anschließt, bildet in ihrer schlanken Ausstattung an und für sich ein erwünschtes Angebot für weitere naturwissenschaftliche Kreise, die nicht gerade die gesammten Werke besitzen. Vor allem wird das Nachwort des Herausgebers vom Physiker wie vom Philosophen gleicher Dankbarkeit begrüßt werden. In freiem Anschluß an den Gang Kantscher Gedankenentwicklung bieten hier diejenigen Probleme eine wohlerwogene, sachgemäße Behandlung nach physikalischen Gesichtspunkten, die auch in modernsten Diskussionen der theoretischen Physik noch ebenso aktuell geblieben sind und den Physiker am meisten auf den Anschluß an die philosophische Prinzipienlehre verweisen. Zahlreiche und ausführliche Anmerkungen führen mitunter auch in die heutigen speziellsten Fragestellungen noch tiefer hinein. Die Hauptunterteilung hält sich dabei an die Kantsche Verteilung in Phoronomie, Dynamik, Mechanik und Phänomenologie, deren begriffliche Sonderung zu der heutigen Einteilung der analytischen Mechanik jeweils genauer besprochen wird.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in Leipzig.

Die Begriffe und Theorien

der

modernen Physik

von **J. B. Stallo.**

Nach der 3. Auflage des englischen Originals übersetzt und herausgegeben

von Dr. **Hans Kleinpeter.**

Mit einem Vorwort von **Ernst Mach.** — Mit einem Porträt des Verfassers

8°, XX. 352 Seiten. 1901. Preis brosch. ℳ 7.—; geb. ℳ 8.50.

Monatsschrift für höhere Schulen: Wie Herbart den Grundbegriff [illegible] Atombegriff unter die ausführende Lupe der Physik [illegible] Vom Standpunkt des reinen Empirismus und Phänomenalismus aus, der auch [illegible] selben „Prinzipien der Wärmelehre" vertritt, macht Stallo aus den Grundbegriffen [illegible] Physik alle metaphysischen Elemente zu eliminieren, verwirft den Atomismus und [illegible] claimus als Weltanschauung und objektive Grundlage der Chemie und lässt [illegible] auf [illegible] Hilfsmittel der physikalischen Forschung und der Darstellung, als eine [illegible] gelten. Mit gründlichem historischen Wissen ausgerüstet und mit scharfem [illegible] Blick begabt, weist er die Mängel des atomistischen Weltbildes [illegible] und [illegible] auch zwingender Klarheit blosszulegen. Gerade die Klarheit und Folgerichtigkeit, [illegible] diese Aufgabe geeignet und durchgeführt, ist schuld dem Werke, das leider [illegible] Schüler Deutsch-Amerikaners in seinem Adoptiv-Vaterlande den grossen Erfolg [illegible] der ihm auch in seiner wirklichen Heimat in Deutschland gewiss nicht fehlen wird.

LOUIS WILLE

Am Gewandhaus **Leipzig** Am Reichsgericht

Uhren- und Chronometermacher
Präcisionsregleur.

Ständig 800 Uhren aller existierenden Art[illegible]
auf Lager.

Werkstatt für Neuarbeiten und Reparaturen

Chronographen = antimagnet. Uhren.

Höchste Auszeichnungen nur eigener Arbeiten.

Goldene Medaille
für und nationale Patente, Preisaufgaben,
71 amtliche Sternwartenzeugnisse 1. Ranges.

Platin-, Gold-, Silber-Abfälle

kauft zu höchsten Preisen

M. Broh,

Edelmetallschmelzer,

Berlin SO., Wrangelstrasse 4.

Bei Einsendung erfolgt Kasse postwendend retour!

Max Stuhl, Berlin

Glastechnische Werkstätte,

jetzt

130 Friedrichstrasse 130

(früher Philippstr. 22).

Arthur Pfeiffer, Wetzlar.

Werkstätten für Präcisions-Mechanik und -Optik.
Gegründet 1869.

Geryk-Luftpumpen.

Kein Glas! Kein Quecksilber!
Unverwüstlich!

1/5000 mm Vacuum.

Vacuum-Stative,
Vacuum-Hähne, Vieleweg-Hähne D.R.G.M.,
Hand-Gasgebläsebrenner D.R.G.M. etc. etc.

Preislisten kostenlos.

E. DUCRETET

PARIS — 75, rue Claude-Bernard — PARIS.

Grands-Prix Expositions Universelles { Paris 1889 — Anvers 1894 / Bruxelles 1897 — Paris 1900

Cabinets de physique complets.

Appareils de Mesures électriques.

Télégraphie sans fil Popoff-Ducretet adoptée pour les grandes distances. **Téléphone haut-parleur Gaillard.** Matériels complets Rayons X Röntgen, et courants de haute fréquence.

Photothèodolites de M. le Colonel Laussedat.

— Catalogues et notices illustrés. —

Special-Fabrik

elektrischer Messapparate

GANS & GOLDSCHMIDT

Berlin N 24. **Berlin N 24.**

Fabrikation aller in der elektrischen Messtechnik vorkommenden Instrumente u. Apparate.

PARIS 1900
GRAND PRIX

Illustrirte Preislisten gratis.

Präcisions-Reisszeuge

Astronomische Uhren, Compensationspendel.

Clemens Riefler

Fabrik mathemat. Instrumente
Nesselwang a. München.
Gegründet 1841.

Physikalisch-mechanisches Institut

von Prof. Dr. M. Th. Edelmann in München.

Präcisions-Messapparate im Bereiche von Elektrizität, Erdmagnetismus, Elektrotechnik etc.

(Preisverzeichniss, reich illustrirt, gratis.)

Hochspannungsbatterieen

kleiner Accumulatoren,

D.R.G.M. nach dem Modell der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Feinste Referenzen

Garantie

liefern als Spezialität in jeder Spannung, stationär oder transportabel, nebst vollständigem Zubehör

M. Bornhäuser, Ilmenau i. Thür., Zechenhausweg 14.

Dr. H. Geissler Nachf. Franz Müller,

Bonn a. Rhein.

Wissenschaftliche Glasapparate und Präcisionsinstrumente.

Specialität:

Elektrische Röhren nach *Geissler, Crookes, Puluj, Hittorff, Arons, Lecher etc.* — **Spectralröhren** (Argon- u. Helium-Röhren) **Röntgen-Röhren.** — Braun'sche Kathodenstrahlröhren. Tesla-Röhren. — **Luftpumpen** nach *Geissler* und *Töpler-Hagen*. Rowland's Diffractionsgitter und Photogramme.

Feine Thermometer.

Kataloge auf Verlangen.

Siemens & Halske A.-G.

Berliner Werk

Berlin S. W., Markgrafenstrasse 94

Wissenschaftliche und technische Messinstrumente

Zeiger- und Spiegelgalvanometer

Messbrücken zur Bestimmung von Widerständen, Temperaturkoeffizienten und der Leitungsfähigkeit von Metallen

sowie zur Messung von Normalwiderständen

Kompensationsapparate

Zweigwiderstände und Dekadenwiderstände

Kondensatoren

Röntgen-Einrichtungen

mit mehrfelligem Wehnelt-Unterbrecher (Schaltung nach Dr. Walter)

Funkeninduktoren

Platin-Unterbrecher. Motor-Unterbrecher Wehnelt-Unterbrecher

Apparate zu Marconi- und Tesla-Versuchen

Ozon-Anlagen für Laboratorien und technische Betriebe

Einrichtungen für Elektrochemische Laboratorien

Alt, Eberhardt & Jäger,

Ilmenau (Thüringen).

Eigene Hohlglashütte, Lampenbläserei, Glasschleiferei, Holzwaarenfabrik,
Mechan. Werkstatt, Schriftmalerei u. Emaillir-Anstalt.

Glas-Apparate,
Instrumente und Utensilien
in bekannter **bester** Ausführung
für alle Gebiete der Chemie, Elektrochemie, Physik,
Wissenschaft und Technik.

Chemische Thermometer
für niedrigste und höchste Temperaturen.

Normal-Aräometer
für alle speciellen Flüssigkeiten in feinster
Herstellung.

Geaichte chemische Messgeräthe (K. K. N. Aichungs-commission).

Glasröhren und Stäbe
in den verschiedensten Formen für alle Zwecke.

Einrichtungen von Laboratorien
für höhere Lehranstalten, Universitäten, Schulen, Fabrik-laboratorien, der chemischen Grossindustrie.

Eigenes chemisches Laboratorium
Specialitäten auf Wunsch.

Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals

Schuckert & Co.

NÜRNBERG.

Messinstrumente
für jede Stromstärke und Spannung.

Elektrische Maschinen
für Gleichstrom und
Ein- und Mehrphasen-Wechselstrom.

Elektrische Schalt- und Regulier-Apparate

ag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

eben erschien:

LEHRBUCH

DER

XPERIMENTALPHYSIK

VON

E. von Lommel,

weil. Professor an der Universität München.

Achte und neunte vermehrte Auflage.

Durchgesehen von

Prof. **W. König.**

500 Seiten. 8°, mit 429 Fig., Porträt und Spektraltafel. 1902.

Preis ℳ 6.40; geb. ℳ 7.20.

F. Sartorius, Göttingen.

unische Werkstätten zu Göttingen und Rauschenwasser.

Waagen und Gewichte

für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

Specialität:

Analysenwaagen

nur eigener bewährtester Construction.

dass verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Waagen, da Nach-
agen in den Handel gebracht werden.

Sartorius' neuer Wärmekasten

zum Brüten von Bacillen und zum Einbetten mikroskopischer Präparate in Paraffin für beliebiges Heizmaterial, unabhängig von Gasleitung, mit vielfach prämiirter Wärmeregulirung.

Patentirt in Deutschland, England, Belgien, Oesterreich-Ungarn etc.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiirt, zuletzt Weltausstellung Brüssel, Diplôme d'honneur und Preis 500 Frs., für beste Construction in Frauwagen.

Kataloge in 3 Sprachen gratis und franco.

Vertreter in allen Ländern.

Lambrecht's Polymeter.

Für

Meteorologie

(auf Oesterr. und Schweizer meteorologischen Stationen bereits vielfach eingeführt und auch für die deutsche Südpolexpedition geliefert)

und verwandte Naturwissenschaften zur Messung von: 1) Temperatur, 2) relativer Feuchtigkeit, 3) Dunstdruckmaxima, 4) Maximalgehalt eines Kubikmeter Luft an Wasserdampf, 5) Gradzahl, 6) Taupunkt, 7) Dunstdruck, 8) Gewicht des Wasserdampfes für jeden beliebigen Raum.

Dadurch ist das Polymeter auch ein einzigartiges Instrument zur Voraussbestimmung des Wetters.

In welchem Betriebe hat Temperatur und Luftfeuchtigkeit keinen Einfluss auf die Gegenstände der Fabrikation oder Lagerung?

In sogenannten Betrieben sind Feuchtigkeitsmessungen unumgänglich notwendig. Es muss der Kunstsinn eines Jeden überlassen bleiben, das Polymeter für seine Zwecke nutzbar zu machen. Als eine der grössten Kraftquellen sei nur die Industrie für Tapeten und Gewebe genannt.

Preise von 20 Mark an.

Man verlange ill. Preisliste und über andere interessante Instrumente.

Referenzen.

Berlin, 28. Dec. 1900.

Herr Geheimrath Prof. Dr. R. Koch hat mich beauftragt, Ihnen bei dieser Gelegenheit mitzutheilen, dass der von Ihnen s. Zt. bezogene Hygrometer bei den wissenschaftlichen Expeditionen sich vorzüglich bewährt hat.

Im Auftrage

Fahsert,

Geh. Sekr. d. Kais. L. Gesundheitsamts.

Weiter anerkannt von Pettenkofer, Oertel, Pasteur, Fraas, Krupp, Spitzer, Major v. Wissmann, vom Wild, Schaffer, Middendorf, Flügge, Kulenberg, J. Hann, W. Trabert, Konkoly, Wölfer, Wolpert, Grunlach, H. de Parville u. v. A.

Schriften: Lambrecht's Polymeter in Theorie und Praxis.

¾ natürlicher Grösse.

Wilh. Lambrecht, Göttingen.

Gegründet 1859.

Max Kohl, Chemnitz i. S.

Werkstätte für Präzisionsmechanik,

fertigt als Spezialität:

Funkeninduktoren für Gleichstrom mit veränderlicher Selbstinduktion für jede Spannung bis 250 Volt durch Induktionskommutator nach Kohl; für **Wehnelt-Unterbrecher** mit einem oder mehreren **Kontaktstiften; gleichgut** geeignet für **Anwendung weicher, mittelweicher** oder **harter** Röntgenröhren; für **ganz langsame** und **allerschnellste** Unterbrechungen verwendbar; die Einrichtung ermöglicht grösste **Schonung** der Röntgenröhren bei sehr geringem Stromverbrauch und liefert **grossartige Durchleuchtungen.** Bei Anwendung der **Schaltung** für **mittelweiche Röhren** kann **jeder rotierende Unterbrecher** in **voller Leistung** betrieben werden.

Singende Bogenlampe.

Bestehend aus Mikrophon auf Stativ, Drosselspulen, einfachem Handregulator ℳ 120.—
Vorschaltwiderstand f. 110 Volt, 10 Amp. „ 19.—
Derselbe für 220 Volt „ 30.— mehr.

Diese Widerstände können wegfallen, wenn schon vorhanden.

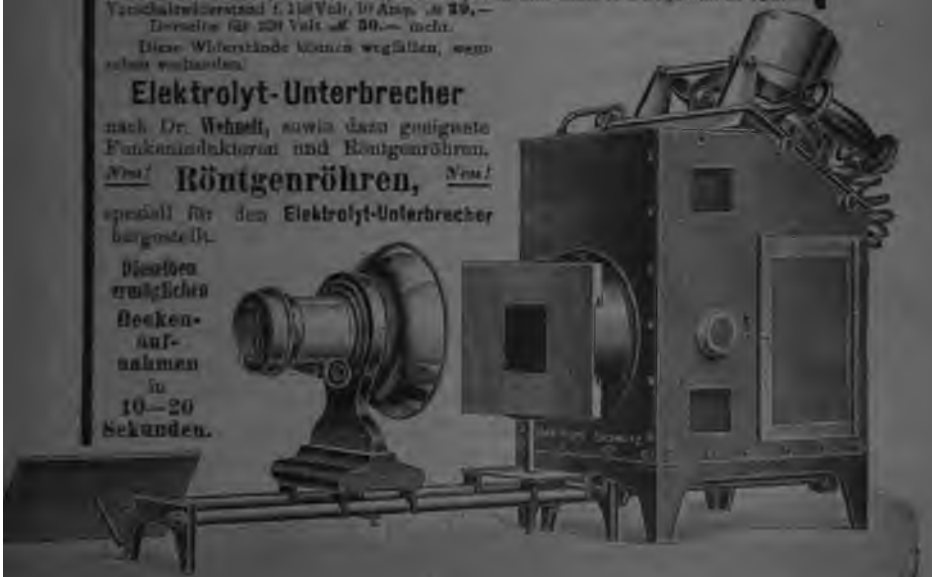
Elektrolyt-Unterbrecher

nach Dr. **Wehnelt,** sowie dazu geeignete Funkeninduktoren und Röntgenröhren.

Neu! **Röntgenröhren,** *Neu!*

speziell für den **Elektrolyt-Unterbrecher** hergestellt.

Dieselben ermöglichen Becken-aufnahmen in 10—20 Sekunden.



Projektionsapparate für Bogenlicht, Gleich- oder Wechselstrom, Kalklicht, Acetylen- oder Zirkonbeleuchtung, mit angesetzter optischer Bank.

Durch Aufsetzen einzelner Ansätze ist es möglich, die Projektions-Apparate für alle Polarisations-, Doppelbrechungs-, Interferenz- und Lichtbrechungsversuche zu verwenden!

Fabrikation physikalischer Instrumente, Apparate nach Tesla, Hertz, Marconi.

Vollständige Einrichtungen von physikalischen u. chem. Auditorien in gediegener, zweckmässiger Ausführung.

Referenzen von Universitäten, technischen Hochschulen, Gymnasien, Realgymnasien etc. stehen zu Diensten. Bis jetzt sind ca. 450 Einrichtungen geliefert worden.

Spezial-Listen auf Wunsch.

= Universal- =
Projections-Apparat

Illustrirte Preislisten und Aufgabe von Referenzen auf Verlangen.

Illustrirte Preislisten und Aufgabe von Referenzen auf Verlangen.

von

E. Leybold's Nachfolger,

Köln a. Rh.,

ermöglicht durch einfaches Auswechseln von besonders construirten Ansätzen sämmtliche Vorlesungsversuche über Lichtbrechung, Spectralerscheinungen, Interferenz, Beugung, Polarisation, Doppelbrechung, Projection horizontaler Gegenstände, Projection magnetischer und elektrischer Kraftlinien ohne Verwendung einer optischen Bank bequem und sicher auszuführen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

02. № 10.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

P. A. F. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 9. HEFT 2.

DER GANZEN REIHE 314. BANDES 2. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND HERAUSGEGEBEN VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1902.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

...ungen auf die „Annalen" werden von allen Buchhandlungen, wie von ...
...dern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den ...
...Heften Gr. 8. Bänden [illegible]

Inhalt.

1. G. Tammann. Das Zustandsdiagramm des Phenols 249
2. L. Austin und H. Starke. Ueber die Reflexion der Kathodenstrahlen und eine damit verbundene neue Erscheinung secundärer Emission 271
3. P. Drude. Zur Construction von Teslatransformatoren. Schwingungsdauer und Selbstinduction von Drahtspulen . . . 293
4. Joh. Mathieu. Ueber die Capillarität der Lösungen 340
5. W. Voigt. Beiträge zur Aufklärung der Eigenschaften pleochroitischer Krystalle 367
6. A. Einstein. Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik 417
7. F. von Lerch. Oberflächenspannung und Doppelschichte an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel 424
8. Ernst Lecher. Beeinflussung des elektrischen Funkens durch Elektrisirung 442
9. Mathias Cantor. Ueber den Einfluss von Becquerelstrahlen und elektrostatischen Feldern auf die Funkenentladung . . . 452
10. H. Diesselhorst. Ueber ballistische Galvanometer mit beweglicher Spule 458
11. A. Brand. Ueber die elektromotorische Kraft des Ozons . . 468
12. W. Gallenkamp. Eine neue Bestimmung von Capillaritätsconstanten mit Adhäsionsplatten 475
13. A. Slaby. Bemerkung zu einem Aufsatze des Hrn. Braun „Ueber die Erregung stehender elektrischer Drahtwellen durch Condensatoren“ 485
14. A. H. Bucherer. Berichtigung 486

Manuscripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude**, zu senden. Seine Adresse ist **Giessen, Nahrungsberg 8.**

Es wird gebeten, die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahrszahl anzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erste Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.

AUFRUF IV.

J. C. POGGENDORFF's

GRAPHISCH-LITERARISCHES HANDWÖRTERBUCH,

Geschichte der exakten Wissenschaften, enthaltend Nachweisungen über Lebensverhältnisse und Leistungen von Mathematikern, Astronomen, Physikern, Chemikern, Mineralogen, Geologen, Geographen u. s. w. aller Völker und Zeiten.

IV. BAND, 1884—1902.

Herausgegeben von **Prof. Dr. A. v. Oettingen,**
Leipzig, Mozart-Strasse 1.

(Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.)

Wir bitten Physiker, Mathematiker, Astronomen, Chemiker u. s. w. um **Absicht** der Namen und um Angabe von Adressen, wenn irgend möglich **r um sofortige Beantwortung** folgender Fragen, besonders für Autoren, **unterdess gestorben** sein sollten.

Fragen:

Familienname.
Taufnamen (d. Rufname zu unterstreich.).
Gelehrte Titel.
Wann und wo promovirt?
Jahr der Geburt.
Monat und Tag der Geburt.
Ort der Geburt.
Aemter, frühere (mit Angabe des Antrittsjahres).
9. **Amt, jetziges (mit Angabe des Antrittsjahres).**
10. Emeritirt? Wann?
11. Falls über einen Verstorbenen Auskunft ertheilt wird, mindestens Angabe von **Jahr, Monat und Tag, sowie Ort des Todes.**
12. Publikationen. (Die Literatur aus Zeitschriften ist bereits fertig excerpirt.)

Hauptsächlich erbeten: Für **Verstorbene:** amtliche Stellung, sowie **tum, Jahr** und Ort des Todes. Für **Lebende:** Geburts-Jahr, -Datum und **rt** und amtliche Stellung — oder Adresse.

Autoren aus Volum III:

AMERIKA:

hepard, Charl. Upham; geb. **1801.** miner.
hepard, Chas. Upham jun. geb. 1842. agr. chem.
Upham, Warren; geb. 1850. geol.
Whittlesey, Charles; geb. 1808. geol.

DÄNEMARK:

Rosen, Adolph; geb. 1816. math.

DEUTSCHLAND:

Scheffler, Herm.; geb. 1820. math.

ENGLAND:

Smith, Watson; geb. 1845. chem.
Tomlinson, Charles; geb. 1808. phys.
Toynbee, Henry; geb. 1819. meteor
Trechmann, Ch. O.; geb. 1851. miner.
Tunzelmann, G. W. Baron; geb. 1856. math.
Walton, William; geb 1813. math.
Wanklyn, James Alfred; geb. 1834. chem.
Watson, Henry Will.; geb. 1827. mech.

FRANKREICH:

Saltel, Louis; geb. 1847. math.
Sire, Georges; geb. 1826. techn.
Souillart, Cyrille; geb. 1828. astr.
Turquan, *Louis Victor; geb. 1813. math.*

ITALIEN:

Toscani, Cesari; geb. 1822. math.

OESTERREICH:

Schenzl, Guido; geb. 1823. meteor.
Winterberg, Constantin; geb. 1841. math.

RUSSLAND:

Sludskij, Fedr Aleksejewitsch; geb. 1841. math.
Waschtschenko-Sachartschenko, Michael Jegorowitsch; geb. 1825. math.
Wilk, Fredrik Johan; geb. 1839. geol.
Zinger, Wassily Jakowlewitsch, geb. 1836.

Frageliste betreffend Poggendorff, Handwörterbuch IV, Autoren S bis Z.

Autoren für Volum IV:

AMERIKA:

Severett, Frank. geol.
Spurr, Josiah Edward J. geol.
Stone, G. H. geol.
Tingle, Alfr. chem.
Trowbridge, P. F. chem.
Turner, H. W. geol.
Vaughan, F. Wayland. geol.
Waidner, Chas. W. phys.
Waldo, Frank. met.
Weed, Walter Henry. geol.
Williams, George Huntington. geol.
Wood, de Volson. math.
Young, George Paxton. math.

BELGIEN:

Stainier, X. geol.
Stuyvaert, M. math.
Ubagh, P. astr.

DÄNEMARK:

Wedell-Wedellsborg. ch.

DEUTSCHLAND:

Sachse, H. ch.
Salomon, Ernst. ch.
Salzer, Theodor. ch.
Sauter, J. phys.
Schaller, R. chem.
Schaufelberger, W. phys.
Scheefer, Ludw. math.
Schiffner, Franz. math.
Schlamp, A. chem.
Schmidt, Alex. miner.
Schmidt, W. phys.
Schneider, E. A. ch.
Schoeps, Karl ph.
Schottländer, Paul. ch.
Schröder, Hugo. Optiker.
Schroder, John. geom.
Schtedtler, H. phys.
Schükarew, A. ch.
Schütt, F. chem.
Schütz, J. math.
Schultze, W. H. phys.
Schulz, Eugen. geol.
Schulze, E. A. phys.
Schumann, Otto. ch.
Seebach, Karl v. geol.
Silberstein, L. phys.
Speckmann, G. math.
Spor, J. chem.
Stark, W. chem.
Sternberg, E. A. math.
Stockfleth, geol.
Stöckl, K. chem.
Stoltz. math.
Thoma, M. ch.
Thürin, v. Vl. ch.
Uhlenhuth, Rud. ch.
Velten, Aug. Wilh. math.
Völlmer. B. phys.
Vorländer, J. J. geod.
Wagner, M. chem.
Weegmann, Rud. chem.
Weichold, Guido. math.
Wendt, E. math.
Whatmough, W. H. chem.
Wiegner, Georg. math.
Wildermann, Mejer. phys.
Woringer, Benedikt. ch.
Wulff, Ludw. geol
Zawidski, Jan. ch.
Zimmermann, Clemens. ch.
Zimmermann, Otto. math.
Zimmermann, Joseph. math.

ENGLAND:

Sand, Henry J. S. chem.
Sang, Edward. phys.
Sharp, W. J. C. math.
Sharpe, Henry Josiah. math.
Smale, Fred. J. chem.
Smith, W. A. chem.
Spurge, C. phys.
Steele, B. D. chem.
Sullivan, E. C. chem.
Swart, A. J. ch.
Taylor, W. W. chem.
Titherley, Arth. W. chem.
Topley, Will. geol.
Wade, Edw. Br. H. ch.
Walker, G. W. math.
Warren, J. W. math.
Waterston, J. J. math.
Wernicke, W. phys.
Wilson, Harold A phys.
Winkelblech, K. chem.
Winther, Chr. chem.
Wolf, Hans. chem.
Yule, Udny. math.

FRANKREICH:

Szüts, Nicolaus. math.
Sancery, Léon. math.
Tano, F. math.
Thierry, Maur. de. phys.
Thomas, Phil. geol.
Thomas, V. chem.
Thouran, Ch. chem.
Trillat, A. ch.
Trouvelot, L. ch.
Vaschy, A. phys.
Vernier, Paul. math.
Williot, V. math.
Willotte, H. math.
Wolff, Jules. math.

HOLLAND:

Scheij, L. T. T. chem.
Smits, A. chem.
Speckmann, H. A. W. math.
Swart, A. J. ch.
Vaude Stadt, H. J. ch.
Versluys, W. A. math.
Vriens, J. G. C. chem.
Wijs, J. J. ch.
Zwiers, H. J. astr.
Zwiers, H. J. astr.

ITALIEN:

Salvadori, Rob. ch.
De Sanctis, P. math.
De Sanctis, L. math.
Sandrucci, Aless. phys.
Sansoni, Franc. miner.
Sardi, Ciro. math.
Sauve, Antonio. math.
Scala, A. chem.
Scorza, Gaetano. math.
Soldaini, Arturo. chem
Spelta, Cesare. math.
De Stefano, Ant math.
De Stefano, Gior. geol
Tivoli, Diadato. ch.
de Varda, Gior. chem
Valle, Guido. math.
Volta, Al. phys.
Zambelli, L ch.
Zambiasi, Giulio. phys.
Zatti, Carlo. ch.
Zecchini, F. ch.
Zenoni, Menotti. ch.
Zoppellari, J. ch.
Zunino, V. ch.

OESTERREICH:

Salcher, P. techn.
Schober, Karl. math.
Schröckenstein, Franz. geol.
Schwarz, A. math
Schwicker, A. chem.
Singer, Oscar. phys.
Stodolkiewicz, A. J. math.
Suchanek, Ed. math.
Thrän, A. astr.
Triulzi, Anton. phys.
Unterweger, Joh. astr.
Wanka, J. math.
Wanner, H. phys.
Wendt, Fräul. Cäcilie. math.
Zrzawy, Franz. geod.

RUSSLAND:

Saltykow, N. math.
Saweljew, R. meteor.
Sawinow, S. meteor.
Sayzew, A. geol.
Schmalhausen, J. geol.
Schokalsky, J. hydrol.
Strotonow, W. astr.
Struve, A. geol.
Venukoff, geol.
Wladimirow, Al. med.
Woronzoff. math.
Wroblewski, E. ch.
Wyrubow, G. ch.
Zolotarew, Jegor Iwanowitsch. math.

SCHWEDEN:

Saxén, U. phys.
Sjögren, Hj. geol.
Söderblom, Axel. math.
Weibull, Mats. ch.
Wiegert, S. math.

SCHWEIZ:

Saussure, René de. math. phys.
Schlesinger, Otto math.
Stutz, U. geol.
Tommasina, Thomas. electr.

Alle Zuschriften bitte ich jetzt zu beschleunigen und möglichst bal mir zuzusenden.

Prof. Dr. A. von Oettingen,
Leipzig, Mozart-Strasse 1.

02. № 10.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 9.

1. *Das Zustandsdiagramm des Phenols; von G. Tammann.*

Das Zustandsdiagramm des Phenols zeichnet sich durch
e Umwandlungscurve aus, auf der die Umwandlungswärme
der Nähe des Schnittpunktes dieser Curve mit den beiden
hmelzcurven sehr klein wird. Es hat also diese Umwand-
ıgscurve in dieser Beziehung grosse Aehnlichkeit mit den
ıwandlungscurven der Eisarten. Bei tieferen Temperaturen
ı 20° an treten aber bei der Umwandlung der beiden
ystallarten des Phenols neue, bisher nicht studirte Erschei-
ngen auf, die eine Reihe von wichtigen Umwandlungen auf-
ren. Diese bisher unbekannten Erscheinungen illustriren
) Fruchtbarkeit der Theorie der Pseudogleichgewichte „faux
uilibres“ des Hrn. Duhem[1]) auch für die Umwandlungen
lymorpher Krystallarten.

Nach einer Beschreibung des Zustandsdiagrammes des
enols wird auf diese Verhältnisse zurückgekommen und auf
ige geologische Anwendungen der Lehre von den Umwand-
ıgen „fester“ Stoffe hingewiesen werden.

Die Schmelzcurven chemisch nicht homogener Stoffe.

Bei der Feststellung der Schmelzcurven chemisch nicht
nogener Stoffe hat man zu berücksichtigen, dass bei con-
ıtem Druck die Temperatur, bei der die Krystallisation der
melze vor sich geht, mit zunehmender Menge der Krystalle
t, und dass bei constant erhaltener Temperatur der Schmelz-
ck mit zunehmender Menge des Krystallisirten steigt. Ist
zu untersuchende Präparat chemisch nicht genügend

1) P. Duhem, Traité élementaire de méchanique chimique 1. 9—292. 1897.

homogen, so hat man es nicht mit *einer* Schmelzcurve, sond
mit einer Schaar derselben zu thun, von denen jede sich
eine bestimmte Verteilung der Gesamtmenge des Stoffes
beiden Phasen bezieht. Würde man, nicht achtend auf
Menge des Geschmolzenen, Punkte verschiedener Curven d
solchen Schaar als die *einer* Schmelzcurve ansehen, so wü
man zu ganz falschen Ansichten über die Gestalt einer
wahren Schmelzcurven, die sich z. B. auf eine gleiche V
teilung des Stoffes zwischen beiden Phasen bezieht, komm
Handelspräparate besitzen häufig ein Krystallisationsinter
von 2—4°, was einem Schmelzdruckintervall von 100—40
pro 1 qcm entspricht.

Die Abhängigkeit des Schmelzdruckes von der Menge
Geschmolzenen bei constanter Temperatur ist ein viel
pfindlicheres Kriterium für die chemische Homogenität e
Präparates als die Abhängigkeit der Krystallisationstempera
von der Menge des Geschmolzenen bei constantem Dr
Um bei der Bestimmung dieser Abhängigkeit sich nicht
auf eine ungefähre Schätzung der Menge der Schmelze zu
schränken, die bei kleineren Mengen, bei denen die Abhän
keit eine besonders grosse ist, vollständig versagt, müsste
zugleich mit der Temperatur auch noch die Volumenände
bei der Krystallisation beobachten, um aus dieser die M
des Geschmolzenen ableiten zu können.

Empfindlicher als dieses Verfahren ist das der Bes
mung des Schmelzdruckes, bei wechselnder Menge des
schmolzenen und constanter Temperatur. Sind die Coordin
der Schmelzcurve des chemisch homogenen Stoffes beka
so tritt bei einem unreinen Präparat nach Druckerniedrig
ein stärkeres Zurücksteigen des Druckes, verursacht d
Schmelzdilatation, ein, als sonst nach einer Druckerniedrig
im Zustandsfelde des Krystallisirten, noch bevor der Dr
unter dem bekannten Schmelzdruck erniedrigt worden ist.

Sind die Coordinaten in der Schmelzcurve unbekannt
giebt die Bestimmung des Schmelzdruckes für zwei recht
schiedene Mengen des Geschmolzenen ein sehr zuverlässiges
empfindliches Kriterium für die Reinheit des Präparates a

Da es nicht selten ausserordentlich schwer ist, sich
Präparat zu verschaffen, bei dem die Schmelzdrucke

nur 10—20 kg differiren, wenn das eine Mal $^1/_{10}$, das andere Mal $^9/_{10}$ des Stoffes geschmolzen sind, so ist es von Wichtigkeit, aus Bestimmungen an unreinen Präparaten den Verlauf der Schmelzcurve des reinen Präparates extrapoliren zu können. Wie man hierbei im realen Falle verfahren kann, ist im Folgenden zu ersehen.

Die Gleichgewichtscurven der beiden Krystallarten des Phenols.

Es wurden drei verschiedene Phenolpräparate untersucht. Präparat *A*, in dessen Schmelze die Temperatur bei der Krystallisation bis zur Hälfte der Schmelze von 39,95° bis 39,80° fiel. Aus der rosagefärbten Schmelze dieses Präparates wurde durch fünfmalige, langsame Krystallisation aus der Schmelze, bis $^1/_5$ der ursprünglichen Menge übrig blieb, das Präparat *B* gewonnen, dessen Schmelze fast farblos war. Der Schmelzpunkt des Präparates *B* war aber niedriger als der des Präparates *A*; bei der Krystallisation der halben Menge fiel die Temperatur von 39,72° bis 39,45°. Diese beiden Präparate enthielten also noch Beimengungen, da H. Landolt[1]) einen Schmelzpunkt von 40—41° beobachtet hat. Präparat *C* stammte von Kahlbaum, bei der Krystallisation der halben Menge fiel die Temperatur von 40,60° bis 40,50°; dieses Präparat ist das reinste der drei untersuchten Präparate.

In folgenden Tabellen sind die direct bestimmten Coordinaten der Schmelzcurven der beiden Krystallarten I und II, sowie ihrer Umwandlungscurve III verzeichnet. Für eine constante Temperatur des Bades $t_{cor.}$ findet man das Mittel der beiden Enddrucke nach einer Vergrösserung bez. Verkleinerung des Volumens in Gegenwart beider Phasen, den Gleichgewichtsdruck $p_{cor.}$ in kg pro 1 qcm und neben demselben in Klammern die Differenz der beiden Enddrucke.

Aus der Volumenänderung, die am Cylinder mit beweglichem Stempel gemessen wurde, ergeben sich die Mengen beider Phasen. Für das Präparat *A* sind bei fast allen Temperaturen zwei Gleichgewichtsdrucke bestimmt worden, die sich auf verschiedene Mengen des Geschmolzenen beziehen.

1) H. Landolt, Tabellen p. 185.

Mit Hülfe dieser Bestimmungen sind dann die Gleichgewichtsdrucke für den Fall, dass die halbe Menge des vorhandenen Phenols geschmolzen war, reducirt worden. Diese Correction findet sich unter „cor.“ und der Gleichgewichtsdruck, der sich auf die gleiche Verteilung des Stoffes zwischen beiden Phasen bezieht, unter $p\ ^1/_2\,g$. Wenn mehr als die Hälfte geschmolzen war, so brauchten, wie der Versuch lehrte, keine Reductionscorrectionen angebracht zu werden. Die Coordinaten der Umwandlungscurven (1, 2) beziehen sich auf fast gleiche Mengen der beiden Krystallarten I und II.

Bei 30, 20, 0 und -20^0 wurde das Zustandsgebiet vom Druck 1 bis zum Druck von 2500, bei dem die spontane Bildung der Krystallart II eintritt, noch nach anderen Zustandsänderungen abgesucht, jedoch ohne solche zu finden. Dasselbe wurde bei 60, 40, 30 und 0^0 für das rechts von der Umwandlungscurve liegende Zustandsgebiet bis zum Druck von 3000 kg mit demselben Resultat ausgeführt. Die in Fig. 1 vorhandenen drei Zustandsfelder der Flüssigkeit und der beiden Krystallarten I und II sind also die der einzigen absolut stabilen Phasen. Das Zustandsfeld des Dampfes ist ein auf diesem Diagramm nicht sichtbarer Streifen, der sich längs der Temperaturaxe erstreckt.

Steigert man bei einer Temperatur zwischen 0 und 40^0 den Druck auf den gewöhnlichen Krystallen des Phenols, so kann man denselben gewöhnlich bis 2500 kg steigern, ohne dass die Bildung der dichteren Krystallart II eintritt; ist ungefähr dieser Druck erreicht, so tritt ein schnelles Fallen des Druckes zur Umwandlungscurve (1, 2) hin ein, bei 35^0 wurde eine Geschwindigkeit von 400 kg pro Minute des Druckabfalles beobachtet, was der Bildung von etwa 20 g dichteren Phenols in der Minute entspricht. So wie das Phenol I im nicht stabilen Zustande in einem Teil des Zustandsfeldes der Krystallart II vorübergehend realisirt werden kann, ebenso ist es umgekehrt möglich, das Phenol II in Abwesenheit der weniger dichten Krystallart im Zustandsgebiete dieser zu realisiren, doch sind solche Versuche bedeutend gefährlicher als jene. Nachdem bei 60^0 40 g der Phenolkrystalle II eine Stunde lang dem Druck 3000 kg ausgesetzt gewesen waren, wurde die Badtemperatur auf 40^0 erniedrigt und der Druck langsam auf

1200 kg erniedrigt; bei diesem Druck trat plötzlich die spontane Bildung der weniger dichten Krystallart ein und der

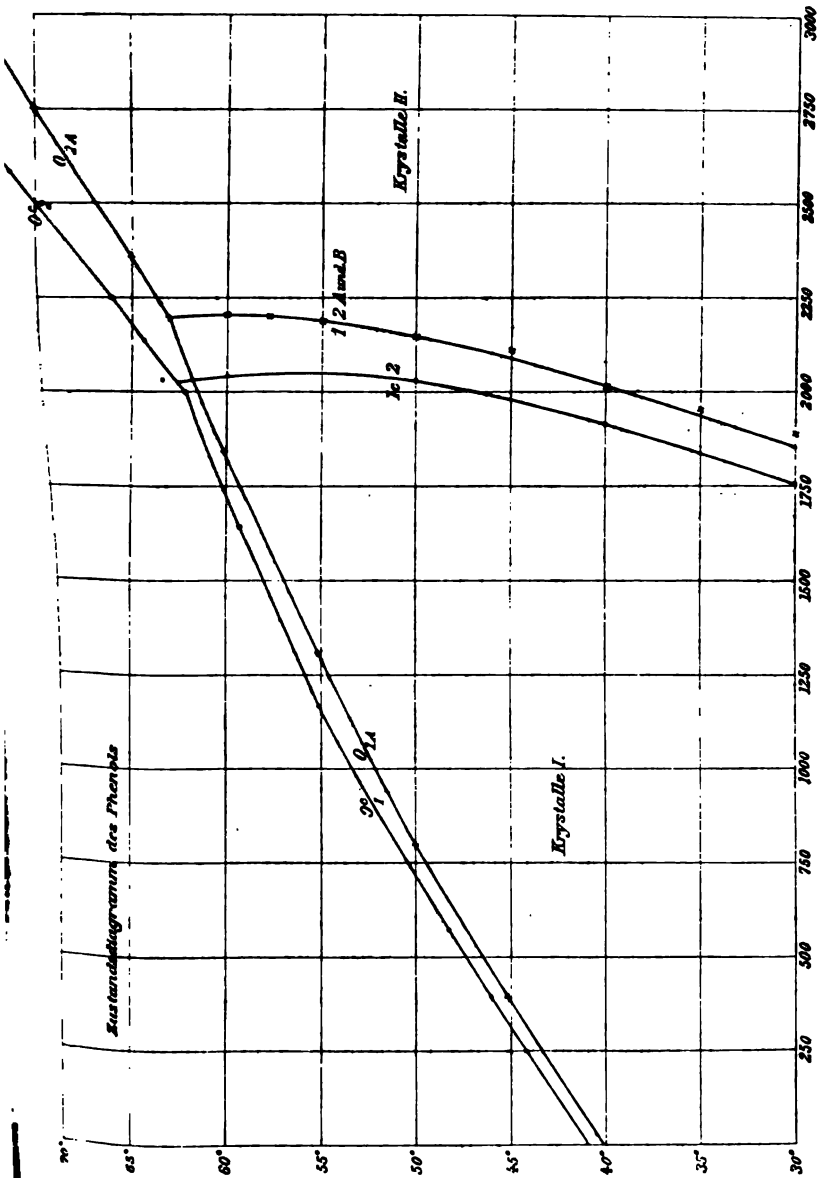


Fig. 1.

Manometerzeiger sprang momentan auf einen sehr bedeutend höheren Druck, um nach einigen Schwingungen auf 1900 kg zu weisen. Es ist hier durch Umwandlung einer polymorphen Krystallart in eine andere weniger dichte eine Drucksteigerung um 700 kg in Bruchteilen einer Secunde vor sich gegangen, also mit einer Geschwindigkeit, mit der wir gewohnt sind, nur die Reactionen von Explosivstoffen vor sich gehen zu sehen. Die Schnelligkeit dieser Umwandlung wird durch die geringe Umwandlungswärme ermöglicht. Aehnliche, wenn auch kleinere und etwas langsamer verlaufende Druckänderungen wurden schon früher[1]) bei der Umwandlung des gewöhnlichen Eises in das Eis II und bei der umgekehrten Umwandlung beobachtet.

Zur Controle der im Diagramm Fig. 1 gezogenen Gleichgewichtscurven dienen folgende Indicien:

1. Die Schmelzcurven der Präparate A und C schneiden die Temperaturaxe in Punkten, die als Schmelzpunkte der beiden Präparate beim Druck 1 kg bestimmt wurden.

2. Die beiden Schmelzcurven und die Umwandlungscurve treffen, wie erforderlich, in einem Punkte zusammen, oder genauer: Keine der Dimensionen des von diesen drei Curven beim Zusammentreffen gebildeten Dreieckes ist grösser als es die Beobachtungsfehler zulassen.

3. Die Lage der drei Gleichgewichtscurven im Tripelpunkt ist die von der Theorie geforderte.[2]) Der Tripelpunkt, in dem die Schmelze mit zwei Krystallarten im Gleichgewicht ist, liegt beim reineren Präparat C bei 62,4° und 2024 kg, und beim Präparat A bei 62,8° und 2196 kg.

Die Gleichung

$$t = 40{,}5 + 0{,}0143\,p - 0{,}00000173\,p^2$$

giebt die Schmelzcurve (0,1) des Präparates C mit einer mittleren Abweichung von 0,1° bez. 8 kg, und die Gleichung

$$t = 39{,}8 + 0{,}0134\,p - 0{,}00000133\,p^2$$

giebt die Schmelzcurve I des Präparates A mit derselben Abweichung.

1) Ann. d. Phys. **2.** p. 1. 1900.
2) Ann. d. Phys. **6.** p. 65. 1901.

Der anfängliche Verlauf der Schmelzcurven (0,2) ist geradlinig und wird für das Präparat *C* durch die Gleichung

$$t - 62{,}4 = 0{,}0162\,(p - 2024)$$

und für das Präparat *A* durch die Gleichung

$$t - 62{,}8 = 0{,}0130\,(p - 2196)$$

gegeben.

Die Umwandlungscurven (1,2) steigen beide oberhalb 50° sehr steil an, dT/dp ist hier sehr gross. Ob auf der Umwandlungscurve des Präparates *C* wirklich, wie die gezeichnete Curvengestalt andeutet, dT/dp durch $\pm\infty$ bei 55° geht, muss wegen Kleinheit der Curvenkrümmung dahin gestellt bleiben. Diese Frage könnte durch schnelle Volumenverkleinerung des Systems, in dem beide Krystallphasen vorhanden sind, entschieden werden; bei der Temperatur, bei welcher dT/dp durch $\pm\infty$ geht, dürfte sich der Druck nach schneller Volumenverkleinerung oder Volumenvergrösserung nicht ändern, wie es in den analogen Punkten der Eisumwandlungscurven thatsächlich beobachtet wurde. Solche Versuche wurden auf der Umwandlungscurve des Präparates *C* nicht ausgeführt, auf der des Präparates *A* ergab sich bei 60° bei starker Volumenvergrösserung ein schwaches Fallen und bei starker Volumenverkleinerung ein schwaches Steigen des Druckes, woraus in Uebereinstimmung mit der Curvenform folgt, dass die Umwandlungswärme hier sehr klein ist, aber doch noch einen endlichen Wert besitzt. Es wäre wohl möglich, dass bei ganz reinem Phenol dT/dp unterhalb des Tripelpunktes durch den Wert $\pm\infty$ geht.

Phenol.

Präparat *A*, 41,80 g.

	$t_{cor.}$	$p_{cor.}$ kg	Menge des Geschmolzenen	p kg cor.	Menge des Geschmolzenen	„cor."	p $^1/_2$ g
	39,95–39,80	1	1–$^1/_2$	—	—	0	1
I	44,91	457 (45)	$^1/_4$	480	$^1/_6$	– 69	388
I	49,95	834 (25)	$^1/_3$	860	$^1/_4$	– 52	782
I	55,02	1355 (40)	$^1/_3$	—	—	– 60	1295
I	60,00	1937 (25)	$^1/_5$	1972	$^1/_{10}$	–105	1832
II	65,00	2360 (40)	$^1/_2$	2400	$^1/_4$	0	2360
II	69,96	2748 (25)	$^1/_2$	2836	$^1/_5$	0	2748

Umwandlungscurve (1, 2).
Präparat *A*.

$t_{cor.}$	$p_{cor.}$ kg	
60,00	2184	(12)
55,00	2172	(25)
49,94	2145	(50)
39,95	2002	(65)
20,14	1722	(45)

Umwandlungscurve (1, 2).
Präparat *B*, 35,16 g.

$t_{cor.}$	$p_{cor.}$ kg	
61,08	2212	(15)
57,98	2175	(30)
52,95	2125	(30)
44,92	2120	(50)
34,94	1950	(30)
30,12	1850	(30)
25,13	1790	(50)

Präparat *C*, 28,96 g.

	$t_{cor.}$	$p_{cor.}$ kg		Menge des Geschmolzenen	„cor."	p $^1/_2$ S
	40,60 – 40,50	1		1 – $^1/_2$	0	1
I	48,95	275	(30)	$^1/_3$	– 30	245
	48,95	305	(30)	$^1/_6$	—	—
	45,95	410	(20)	$^1/_3$	– 30	380
	47,94	555	(20)	$^1/_2$	0	555
	54,98	1160	(30)	$^2/_3$	0	1160
	58,98	1620	(30)	$^2/_3$	0	1620
	61,97	1984	(28)	$^2/_3$	0	1984
II	63,95	2140	(30)	$^1/_3$	– 19	2121
	65,95	2265	(10)	$^1/_3$	– 19	2246
	65,95	2284	(12)	$^1/_6$	—	—
	71,93	2640	(10)	$^1/_4$	– 27	2613

Umwandlungscurve (1, 2).
Präparat *C*.

$t_{cor.}$	$p_{cor.}$ kg	
59,98	2035	(10)
49,94	2030	(20)
39,95	1907	(15)
30,00	1755	(20)
20,13	1625	(40)
20,00	1616	(28)

Die stehenden Kreuze im Diagramm Fig. 1 beziehen sich auf das Präparat *A*, die liegenden auf das Präparat *B* und die Punkte auf das Präparat *C*.

Die Volumen- und Energieänderungen beim Schmelzen und bei der Umwandlung der beiden Krystallarten des Phenols.

Die Volumenänderungen wurden an dem weniger reinen Präparat *A* bestimmt, infolge dessen sind die Volumenände

rungen beim Schmelzen zu klein ausgefallen, weil bei je 170 kg über den Schmelzdrucken der Curve (0, 1) noch ein Teil des Stoffes flüssig bleibt. Entsprechend dem Umstande, dass die Δv-Werte zu klein ausfielen, sind die mit ihrer Hülfe berechneten Schmelzwärmen im selben Verhältnis zu klein. Wenn auch hier die erreichbare Präcision nicht verwirklicht ist, so schien doch eine Wiederholung der Δv-Bestimmungen am Präparat *C* nicht notwendig, weil auch die ungenaueren Δv-Werte die Verhältnisse vollständig aufklären.

Aus den Bestimmungen folgt für die Krystallart I beim Schmelzen Δv_{01} bei 41,0° und 100 kg 0,0447 ccm und bei 52,0° und 1000 kg 0,0360 ccm pro 1 g, für die Krystallart II Δv_{02} bei 66,0° und 2430 kg 0,064 ccm, und für die Umwandlung bei 40,0° und 1980 kg $\Delta v_{12} = 0{,}0315$ ccm pro 1 g. Für 38,8° und $p = 1$ extrapolirt man $\Delta v_{01} = 0{,}0463$, während A. Heydweiller[1]) die Grenzen 0,054 bis 0,051 angiebt, und aus dem mit dem Bunsencalorimeter von A. Wyscheslawceff[2]) bestimmten Wert $\Delta v/r = 0{,}00199$ mit Hülfe der Schmelzwärme bei 39° und 26,1 g-Cal.[3]) 0,0520 ccm pro 1 g folgt. Dementsprechend ergiebt sich auch für die Schmelzwärme bei 39°, mit $\Delta v = 0{,}0463$, $T = 312$, $dT/dp = 0{,}0134$ berechnet, 25,0 g-Cal., ein zu kleiner Wert.

Für d^2T/dp^2 folgt aus der Formel

$$\frac{d^2T}{dp^2} = \frac{1}{43r}\left(\frac{dT}{dp}\right)\left[\Delta v + \left(\frac{d\Delta v}{dT}\right)T\right]$$

mit den Werten $r = 26{,}1$, $dT/dp = 0{,}0134$, $\Delta v = 0{,}046$, $T = 312$ und $(d\Delta v/dT) = -0{,}0008$ der Wert $-0{,}0000025$, während das Doppelte des Coefficienten b der Interpolationsformel für die Schmelzcurve des Präparates *A* $-0{,}0000027$ beträgt.

Im Tripelpunkt bei 62,8° und 2196 kg ergiebt sich $\Delta v_{01} = 0{,}0273$. Nimmt man die oben für Δv_{02} und Δv_{12} bestimmten Werte als auch für den Tripelpunkt geltend an, so müsste die Gleichung $\Delta v_{02} = \Delta v_{01} + \Delta v_{12}$ erfüllt sein; derselben wird, da der Wert Δv_{01} zu klein ist, nur angenähert

1) A. Heydweiller, Wied. Ann. **61**. p. 527. 1897.

2) A. Wyscheslawceff, Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. **34**. I. p. 41. 1902.

3) O. Petterson, Journ. prakt. Chem. **24**. p. 129. 1884; J. F. Eykmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **3**. p. 209. 1889.

genügt: $0{,}063 = 0{,}027 + 0{,}032$. Jedenfalls ist im Tri die Volumenänderung beim Schmelzen der Krystallar wesentlich von der Volumenänderung bei ihrer Um verschieden. Da ferner das dT/dp der Umwandlungsc des Präparates A einen sehr grossen Wert 2,0 bis so folgt für die entsprechende Umwandlungswärme r_{12} geringer Wert, 0,12—0,06 g-Cal. Für das reinere Pr ist dT/dp noch grösser und dementsprechend die U lungswärme noch kleiner als 0,06 g-Cal. Man kö auch mit Hülfe der für den Tripelpunkt gültigen G $r_{01} + r_{02} + r_{12} = 0$ bestimmen, doch sind die Fe grossen Werte von r_{01} und r_{03} im Vergleich zum Wert r_{12} zu erheblich.

Der Einfluss fremder Stoffe auf die Coordinaten eine punktes mit zwei Krystallphasen.

Bezeichnen c_0, c_1 und c_2 die Concentrationen des Stoffs in den drei Phasen: Flüssigkeit und zwei Krys Δ_p die osmotische Arbeit beim isothermen Transport wichtseinheit des Lösungsmittels durch eine semipe Wand unter dem äusseren Druck p, in die Lösung Concentration 1, so sind die durch Zusatz des fremd hervorgebrachten Aenderungen der Gleichgewichtste auf den drei Gleichgewichtscurven (p = const.) gegeb

$$(1)\quad \begin{cases} \Delta_{01}\, t_p = (c_0 - c_1)\, \Delta_p \dfrac{T_p}{r_{01\,p}}, \quad \Delta_{02}\, t_p = (c_0 - c_2)\, \Delta_p \\ \Delta_{12}\, t_p = (c_1 - c_2)\, \Delta_p \dfrac{T_p}{r_{12\,p}}. \end{cases}$$

Ist der fremde Stoff nur in der Flüssigkeit lös sind $c_1 = c_2 = 0$ und es folgt:

$$(2)\quad \Delta_{01}\, t_p = c_0\, \Delta_p \frac{T_p}{r_{01\,p}}, \quad \Delta_{02}\, t_p = c_0\, \Delta_p \frac{T_p}{r_{02\,p}}, \quad \Delta_{12}\, t_p$$

In diesem Fall wird nur die Temperatur der Curven, auf denen die Flüssigkeit im Gleichgewicht Krystallen ist, erniedrigt, die Lage der Umwandlungsc leidet keinerlei Aenderung, weil der fremde Stoff n in das System eingeht. Die Verhältnisse in solch eine

illustrirt das Diagramm Fig. 2 für Drucke in der Nähe des Tripelpunktes. Die voll ausgezogenen Curven beziehen sich auf den chemisch homogenen Stoff, die gestrichelten auf das Gleichgewicht nach Zugabe eines fremden Stoffes. Die Umwandlungscurven fallen zusammen. Im Tripelpunkt hat man zwei Gefrierpunktserniedrigungen, je nachdem mit welcher der Krystallphasen 1 oder 2 die Lösung im Gleichgewicht ist. Schreibt man für diese beiden Erniedrigungen $ac = \Delta_{01} t_p$ und $ab = \Delta_{02} t_{p_0}$, so folgt aus (2):

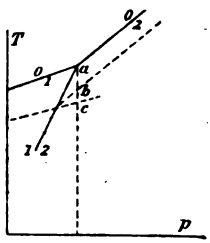


Fig. 2.

$$(3) \qquad \frac{\Delta_{01} t_{p_0}}{\Delta_{02} t_{p_0}} = \frac{r_{02\,p_0}}{r_{01\,p_0}} = \frac{\Delta v_{02\,p_0} \left(\frac{dT}{dp}\right)_{01\,p_0}}{\Delta v_{01\,p_0} \left(\frac{dT}{dp}\right)_{02\,p_0}}.$$

Wird im speciellen Falle (annähernd beim Phenol und beim Wasser) $r_{01\,t_{p_0}} = r_{02\,t_{p_0}}$, so ist $\Delta_{01} t_{p_0} = \Delta_{02} t_{p_0}$.

Um die Aenderungen des Gleichgewichtsdruckes durch Zusatz des fremden Stoffs zu erfahren, hat man zu berücksichtigen, dass $dp/dT = 43\, r/\Delta v\, T$ ist, multiplicirt man die durch den Zusatz bewirkte Temperaturverschiebung mit dem entsprechenden Wert von dp/dT, so erhält man die Aenderungen des Gleichgewichtsdruckes bei constanter Temperatur $\Delta_{01} p_T$, $\Delta_{02} p_T$ und $\Delta_{12} p_T$.

Ist der Stoff nur in der Flüssigkeit löslich, so folgt:

$$(4) \quad \Delta_{01} p_T = 43\, c_0 \frac{A_p}{\Delta v_{01\,p_T}}, \quad \Delta_{02} p_T = 43\, c_0 \frac{A_p}{\Delta v_{02\,p_T}}, \quad \Delta_{12} p_T = 0,$$

und für den Tripelpunkt T_0:

$$(5) \qquad \frac{\Delta_{01} p_{T_0}}{\Delta_{02} p_{T_0}} = \frac{\Delta v_{02\,p_{T_0}}}{\Delta r_{01\,p_{T_0}}}.$$

Löst sich der fremde Stoff auch in den Krystallphasen, so ergiebt sich für den Tripelpunkt (p_0, T_0):

$$(6) \quad \frac{\Delta_{01} t_{p_0}}{\Delta_{02} t_{p_0}} = \frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_2} \cdot \frac{r_{02\,p_0}}{r_{01\,p_0}} \quad \text{und} \quad \frac{\Delta_{01} p_{T_0}}{\Delta_{02} p_{T_0}} = \frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_2} \cdot \frac{\Delta v_{02\,p_0}}{\Delta v_{01\,p_0}}.$$

Beim Phenol ist, wie aus dem Realdiagramm Fig. 1 ersichtbar, $\Delta_{01} t_{p_0} / \Delta_{02} t_{p_0} = \frac{1}{3}$, ferner ist $r_{02\,p_0} = r_{01\,p_0}$, infolge dessen ist $c_1 = c_0/2$ und $c_2 = 0$. Die Folgerung, dass sich

die Schmelzcurve I, A (Fig. 1), auf eine feste Lösung bezieht wird durch den vergeblichen Reinigungsversuch des Präparates A bestätigt (p. 251). Der fremde, im Präparat A enthaltene Stoff verteilt sich zwischen den Krystallen I und dem flüssigen Phenol zu gleichen Teilen. Dasselbe hat J. F. Eykmann[1]) für den Teilungscoefficienten des m-Kresols zwischen den Phenolkrystallen I und ihrer Schmelze bei 40° und dem Druck $p = 1$ gefunden. In den Krystallen II des Phenols ist der fremde Stoff jedenfalls weniger löslich.

Setzt man in die Gleichung (6) für das Verhältnis der Druckverschiebungen

$$c_1 = \frac{c_0}{2}, \quad c_2 = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\Delta v_{02} p_0}{\Delta v_{01} p_0} = 2,$$

so folgt

$$\frac{\Delta_{01} p_{T_0}}{\Delta_{02} p_{T_0}} = 1,$$

während aus dem Realdiagramm für dieses Verhältnis 0,9 folgt.

Die Aenderung der Coordinaten der Umwandlungscurve durch Zusatz eines in den beiden Krystallarten löslichen Stoffes geben die Gleichungen:

$$(7) \quad \Delta_{12} t_p = (c_1 - c_2) A_p \frac{T_p}{r_{12p}} \quad \text{und} \quad \Delta_{12} p_T = (c_1 - c_2) A_p \frac{48}{\Delta v_{12p}}.$$

Ist der fremde Stoff in den beiden Krystallarten nicht löslich, oder verteilt er sich in beiden in gleicher Concentration, so werden durch solch einen Zusatz die Coordinaten der Umwandlungscurve nicht geändert. Ist die Concentration in der weniger dichten Krystallphase grösser als in der dichteren, $c_1 > c_2$, so wird die Umwandlungscurve zu höheren Drucken verschoben und die Umwandlungstemperatur erniedrigt. Der umgekehrte Fall kommt wohl sehr selten vor. Die Aenderungen der Gleichgewichtstemperaturen beim gleichen Druck können auf den drei Gleichgewichtscurven sehr verschieden sein: Es erniedrigt im Tripelpunkt die kleine Beimengung des Präparates A die Gleichgewichtstemperatur auf der Schmelzcurve der Krystalle I um 1°, auf der Schmelzcurve der Krystallart II um 2° und auf der Umwandlungscurve um etwa 20°.

1) J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 339. 1890.

Die Umwandlungen der beiden Krystallarten unterhalb 30°.

Die Fortsetzung der Umwandlungscurve (1, 2) unterhalb 0° übersieht man im Diagramm Fig. 3. Während bei Tem-

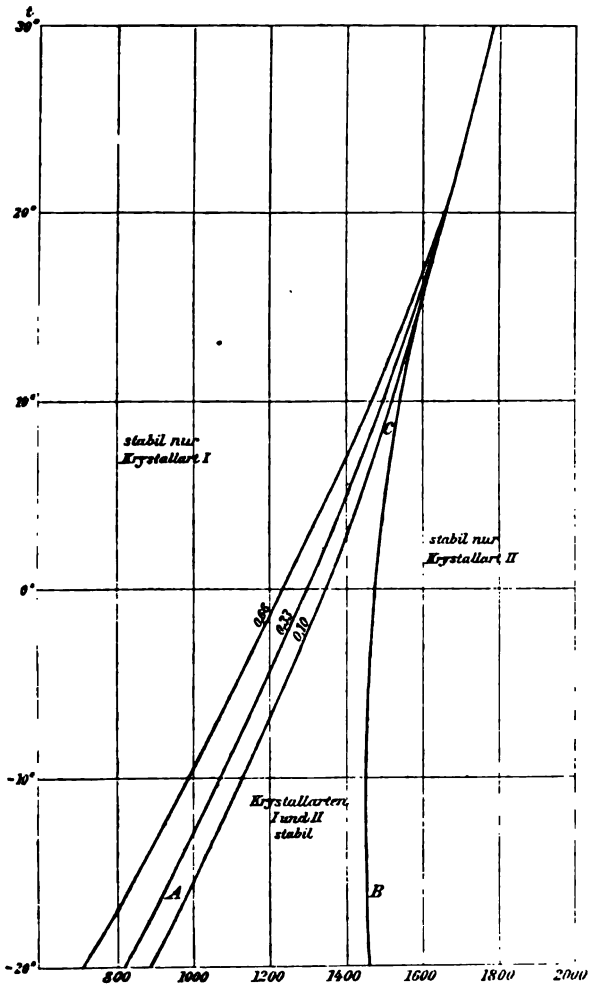


Fig. 3.

peraturen über 30° bei Volumenänderungen des Systems, in dem beide Krystallarten I und II vorhanden sind, der Druck, sei es fallend oder steigend, sich auf fast denselben Gleich-

gewichtsdruck im Laufe von 10—20 Minuten einstellt, so k
schon bei 20° zwischen den steigend oder fallend erre
Enddrucken auch nach $^1/_2$ Stunde eine Differenz von 2
Mit sinkender Temperatur vergrössert sich diese Dif
schnell, und beträgt bei $-21°$ schon 600 kg.

Die Umwandlungscurve der beiden Krystallarten bis
30° ist eine Curve reversibeln Gleichgewichtes, bei niedri
Temperaturen spaltet sie sich in ein Bündel von Curven
man als limitative bezeichnen kann. Im Zustandsfelde zwi
den beiden Limitcurven AC und BC sind zwei Phas
engster Berührung miteinander beliebig lange Zeit coexi
fähig, sie befinden sich in einem Pseudogleichgewicht.
der Druck bei Gegenwart beider Krystallarten etwas
die Curve AC erniedrigt, so verschwindet nicht, wie bei
solchen Druckänderung auf der Curve reversibeln Gleichgewi
die dichtere Phase vollständig, sondern nur ein Teil der
wandelt sich um, indem der Druck aber seinen anfängl
Wert nicht erreicht. Dasselbe beobachtet man bei der Wi
holung; mit Vergrösserung des Volumens oder der Meng
weniger dichteren Phase sinkt der Druck. Den Limitc
links von AC sind die Mengen der weniger dichten Krys
bezogen auf die ganze vorhandene Menge, beigeschri
Steigert man in Gegenwart beider Phasen den Druck
die Limitcurve BC, so fällt der Druck langsam auf
zurück, die Geschwindigkeit der Bildung der dichteren Kryst
ist aber hierbei sehr viel kleiner als auf der Curve rever
Gleichgewichtes. Wahrscheinlich spaltet sich die Curv
bei niederen Temperaturen ebenfalls in ein Curvenbündel,
der Limitdruck wird beim Verschwinden der weniger di
Krystallart durch Volumenverminderung ebenfalls von der
der Phasen abhängig, sowie er es beim Verschwinde
Krystallart II durch Volumenvergrösserung ist.

Trotzdem im Zustandsfelde von 30° bis $-21°$ un
1 bis 3000 kg nur zwei Krystallarten absolut stabil sin
haben wir doch drei verschiedene Zustandsfelder zu
scheiden: 1. und 2. die Zustandsfelder, in denen ausscl
lich die Krystallart I bez. II stabil ist, 3. das Zustan
auf dem beide Krystallarten in Berührung miteinander
sind, das Feld der Pseudogleichgewichte. Auf dem ir

Teil dieses Feldes ACB sind beide Krystallarten in beliebiger Menge bei den Zustandspunkten des Feldes in Berührung miteinander coexistent. Wird eine der Limitcurven AC oder BC des inneren Feldes der Pseudogleichgewichte überschritten, so verschwindet im allgemeinen keine der beiden Krystallarten vollständig, sondern ihre Menge nimmt entsprechend der Druckänderung ab.

Es ist wohl möglich, dass der Uebergang einer Umwandlungscurve reversibeln Gleichgewichtes in ein Zustandsfeld des Pseudogleichgewichtes eine ganz allgemeine Erscheinung ist, die immer auftritt, wenn sich nur die Gleichgewichtscurve über ein genügend grosses Temperaturintervall erstreckt. Hierzu ist aber bei leicht schmelzbaren Stoffen notwendig, dass die Umwandlungscurve recht steil verläuft, oder dass Δv im Vergleich zur Umwandlungswärme gross ist.

Bei der Umwandlung[1]) des gewöhnlichen Eises in das Eis II wurde bemerkt, dass sich die Enddrucke nach einer Volumenvergrösserung von denen nach einer Volumenverkleinerung desto mehr unterscheiden, je tiefer die Temperatur sinkt. Bei $-80°$ betrug dieser Unterschied schon 100 kg. Demnach wäre hier der Beginn des Zustandsfeldes der Pseudogleichgewichte erreicht und da die Limitcurven AC, wie beim Phenol ersichtlich, ziemlich stark sich zur T-Axe hin krümmen, so wäre es wohl möglich, das Eis II, nachdem man dasselbe bei $-80°$ durch Druckerhöhung bis auf 2400 kg gebildet hat, in flüssiger Luft unter diesem Druck abzukühlen und dann nach Druckerniedrigung auf 1 kg dem Druckcylinder zu entnehmen, beim Erwärmen würde es in gewöhnliches Eis übergehen.

Ein drittes Beispiel des Pseudogleichgewichtes ist früher[2]) beim Jodsilber gefunden worden, vgl. Fig. 8 und die Tafel ebendaselbst. Bei den Drucken der Curve 4, Fig. 8 beginnt die Umwandlung des gewöhnlichen Jodsilbers in eine dichtere Krystallart, diese Umwandlung wird aber nicht bei den Drucken der Curve 4 vollständig, sondern schreitet nur weiter, wenn der Druck wieder erhöht wird, und die Umwandlung wird erst vollständig, wenn der Druck allmählich von der Curve 4 auf

1) Ann. d. Phys. 2. p. 14. 1900.
2) Wied. Ann. 68. p. 645. 1899.

den der Curve 2, also um 200 bis 400 kg gestiegen ist. Zwisch diesen beiden Limitcurven für die Mengen 0 und 1 der dichte Krystallart liegen die Limitcurven der übrigen Mengenv hältnisse beider Krystallarten. Es entspricht dieses Bü von Limitcurven der limitativen Curve BC beim Phenol. I Limitcurven, welche der entgegengesetzten Umwandlung e sprechen, also die der Curve AC beim Phenol analogen, kom beim Jodsilber nicht bestimmt werden, weil die Rückverwandl sehr schnell während der Volumenvergrösserung vor sich g

Durchschneidet man bei der Volumenänderung ein Bü von Limitcurven, so trifft man auf Verhältnisse, die g analog sind denen bei der Schmelzung oder Krystallisation Lösungen (Zweistoffsystemen). Bei der umgekehrten Volum änderung ist aber der Process auf demselben Wege ni reversibel. Man bemerkt, dass die beschriebenen Thatsac in allen Hauptpunkten der von Hrn. P. Duhem[1]) aufgestell Theorie der Pseudogleichgewichte, einer wesentlichen Verv ständigung der Gleichgewichtslehre, entsprechen.

Vor kurzem hat Hr. P. Duhem[2]) die von ihm entwick Lehre vom Pseudogleichgewicht auf die Schmelzcurve zu ü

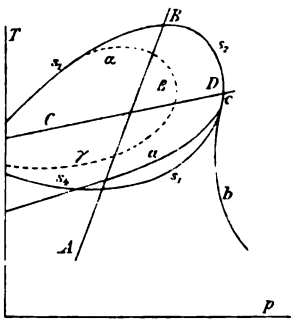


Fig. 4.

tragen gesucht. Obwohl man n den oben beschriebenen Erfahrun über den Wert dieser Lehre auch die Schmelzung und die Umwandl polymorpher Krystallarten nicht m im Zweifel sein kann, so muss d eine leichte Aenderung der Anw dungen Hrn. P. Duhem's eben Grundlage jener Erfahrungen vor nommen werden. Fig. 4 giebt beiden neutralen Curven AB, der $\Delta v = 0$, und CD auf der $r =$ Die ideale Form der Schmelzcurve wird durch $s_1 s_2 s_3 s_4$ gedeutet. (Die Dampfspannungscurven fallen mit der T-A zusammen.) Nun nimmt Hr. P. Duhem an, dass schon dem steigenden Ast der Schmelzcurve s_1 die Spaltung

1) P. Duhem, l. c.

2) P. Duhem, Archives Néerlandaises des sciences exactes naturelles (1) 6. (J. Bosscha-Band) p. 99. 1901.

Curve reversibeln Gleichgewichtes eintritt. Man hätte dann das Feld der Pseudogleichgewichte für den isotropen und den krystallisirten Zustand zwischen der von Hrn. P. Duhem angedeuteten Limitcurve $\alpha\beta\gamma$, und einer anderen, nicht angedeuteten, die wohl $s_1 s_2 s_3 s_4$ umschliesst. Dieser Annahme widerspricht aber die specielle Erfahrung: bei einigen Stoffen ist der grösste Teil des Quadranten s_1 der Schmelzcurve durchmessen worden, ohne auf eine Andeutung der beginnenden Irreversibilität des Schmelzvorganges zu stossen. Jene Annahme widerspricht aber auch einer allgemeinen Erfahrung, die auch von Hrn. P. Duhem den Anwendungen seiner Theorie zu Grunde gelegt worden ist, nämlich der, dass die Irreversibilität auf einer Gleichgewichtscurve nur eintritt, wenn man sich auf der Gleichgewichtscurve zu niederen Temperaturen bewegt. Dementsprechend kann die Spaltung der Gleichgewichtscurve erst im zweiten oder dritten Quadranten eintreten, dann spaltet sich das Curvenstück $s_2 s_3$ in die beiden Limitcurven $c\,a$ und $c\,b$, wie angedeutet; zwischen diesen beiden Curven liegt dann das innere Gebiet der Pseudogleichgewichte zwischen Krystallisirtem und Amorphem. In dieser etwas veränderten Anwendung wird wohl die fruchtbare Idee Hrn. P. Duhem's nicht ohne Folgen für das Verständnis der noch so wenig studirten Gleichgewichte zwischen Krystallen und ihren amorphen Schmelzen sein.

In Anlass einer Bemerkung Hrn. P. Duhem's (l. c. p. 96), die ihren Ursprung in einem ziemlich verbreiteten Irrtum hat, muss darauf hingewiesen werden, dass aus den Bestimmungen des Verlaufes der Schmelzcurven von Damien und Demerliac nicht auf das Auftreten eines Maximums auf den Schmelzcurven geschlossen werden kann; da diese Bestimmungen ganz ausserordentlich unrichtig sind, so kann auf Grund derselben überhaupt Nichts über die Coordinaten der Schmelzcurven gesagt werden. Die Gründe für die Existenz eines solchen Maximums sind in folgenden Thatsachen, die vom Verfasser festgestellt wurden, zu sehen.

1. Ist die Compressibilität des Krystallisirtem in demselben Zustandspunkte immer kleiner als die der Schmelze, was bei hohen Drucken zu einem Schneiden der Isothermen des Krystallisirten und der Flüssigkeit führt.

2. Δv nimmt mit steigender Temperatur auf der Schmelz curve im ersten Quadranten immer ab, während die Schmelz wärme sich wenig ändert, bei einigen Stoffen sogar etwas steigt

3. Bei keiner Schmelzcurve wurde ein positives d^2T/dp constatirt. Viele Schmelzcurven krümmen sich sehr deutlich zur Druckaxe, nur bei wenigen Curven ist der Verlauf bi 3000 kg so geradlinig, dass ihre Krümmung für dies Druck intervall nicht merkbar ist.

4. Hält man daran fest, dass nur mit fallender Tem peratur der Uebergang einer Gleichgewichtscurve in ein Fel des Pseudogleichgewichtes sich vollzieht, so kann man in de Thatsache der Existenz solcher Pseudogleichgewichte zwische Krystallisirtem und Amorphem den Hinweis auf die Existen eines Maximums der Schmelzcurven erblicken.

Ein hypothetisches Zustandsdiagramm.

Es giebt Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur in zwe Krystallformen bekannt sind, die sich aber auch in Berührung miteinander nicht umwandeln, sodass man im Zweifel ist welche der beiden Formen die stabilere ist. Erhitzt man di dichtere Form, so geht sie in die weniger dichte über, b der Abkühlung tritt aber nicht die Rückumwandlung ein. Z dieser Klasse von Stoffen gehört das Calciumcarbonat, das s Calcit und Aragonit aus Lösungen krystallirt. Erhitzt m den Aragonit, so wird er bei schwacher Rotglut trübe u zerfällt ohne Gewichtsverlust zu einem Pulver.[1]) Die Ener differenz zwischen Calcit und Aragonit ist klein und betr nach Le Chatelier[2]) bei 20° 6 g-Cal. pro 1 g. Das Volu des Kalkspates bei 20° beträgt 0,367 ccm pro 1 g, das Aragonits 0,340 ccm. Die Analogie des Verhaltens Aragonits II und des Calcits I mit den beiden Krystall des Phenols springt in die Augen (Fig. 5). Ueberschreite Temperatur die Grenze AC des Pseudogleichgewichtes, sc

1) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. 21. p. 157. 1831; G. Rose Ann. 42. p. 360. 1837.

2) H. Le Chatelier, Compt. rend. 116. p. 390. 1893.

die Umwandlung des Aragonits in Calcit ein. Die Umwandlung des Calcits in Aragonit könnte erst nach Ueberschreitung der Limitcurve CB oder der Umwandlungscurve (1, 2) eintreten.

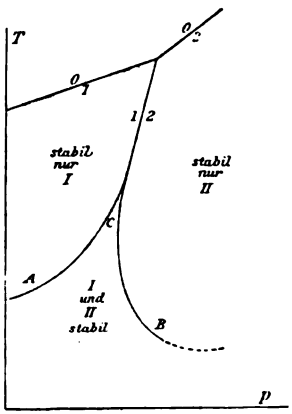


Fig. 5.

Dieses Diagramm gilt auch wahrscheinlich für den Kohlenstoff, als Graphit I und als Diamant II. Nach Moissan[1]) geht der Diamant in der Nähe von 3000° in Graphit über. Das Volumen des Graphits beträgt bei 20° 0,45 ccm pro 1 g und das des Diamants 0,28 cbcm. Gegenüber dieser grossen Volumenänderung ist die Umwandlungswärme von Diamant in Graphit 42 Cal. pro 1 g (Berthelot) nicht erheblich.

Beide Stoffe, das Calciumcarbonat und der Kohlenstoff, krystallisiren bei gewöhnlichem Druck aus Lösungsmitteln in beiden Krystallarten. Aragonit aus heissen wässerigen Lösungen, Calcit aus kalter (G. Rose), Graphit krystallisirt bei langsamer Abkühlung aus Eisen, Diamant bei schneller Abkühlung (Moissan).

Für einige Stoffe ist auch nach einer Drucksteigerung ein dauernder Uebergang in eine dichtere Krystallart bekannt geworden. Nach W. Spring[2]) vergrössern Chlor, Brom, Jodkalium unter dem Drucke von 10 000 Atm. ihr specifisches Gewicht erheblich. Ob diese Zunahme der Dichte beim Erhitzen verschwindet, ist bisher leider nicht untersucht worden.

Beim Erhitzen vieler amorpher Stoffe tritt ein einmaliges Erglühen, also eine starke Wärmeabgabe unter bleibender Contraction ein. Zum Beispiel bei der Titansäure, Tantalsäure, Eisenoxyd, Chromoxyd, antimonsaurem Kupferoxyd, verschiedene Metallsulfide etc., und nach Th. Scheerer[3]) beim Gadolinit, Orthit, Allanit gewisser Fundstätten. Es handelt

1) H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte p. 179. 1901.

2) W. Spring, Rapports présentés au Congrès international de Physique 1. p. 402. 1900.

3) Th. Scheerer, Pogg. Ann. 51. p. 498. 1840.

sich in diesen Fällen wahrscheinlich um Krystallisation bei Ueberschreitung der Limitcurve des Zustandsfeldes der Pseudogleichgewichte zwischen Krystallisirtem und Amorphem.

Klassification der Gleichgewichtszustände, die bei einem chemisch homogenen Stoff beobachtet werden können.

I. Der Stoff ist nur in einer Phase vorhanden:
   a) absolut stabile Zustände; Gleichgewichtsorte: Felder, 1. gasförmig, 2. flüssig, 3. amorph fest (glasig)[1], 4. krystallisirt in verschiedenen polymorphen Krystallarten;
   b) nicht absolut stabile Zustände; Gleichgewichtsorte: Felder,
   1. gasförmig im Zustandsfelde des Krystallisirten oder der Flüssigkeit, 2. flüssig oder amorph im Zustandsfelde des Gasförmigen oder Krystallisirten, 3. krystallisirt in Formen, die im Zustandsfelde des absolut stabilen Krystallisirten nicht absolut stabil sind[2]) (monotrop).

II. Der Stoff ist zwischen zwei Phasen verteilt, Gleichgewichtsorte: Curven; beim Pseudogleichgewicht: Felder,
   a) in ein und demselben Zustandspunkte reversible Gleichgewichte auf den Dampfspannungscurven des Flüssigen und Krystallisirten, auf den Schmelz- und Umwandlungscurven polymorpher Krystallarten;
   b) in ein und demselben Zustandspunkte *nicht* reversible Gleichgewichte, Pseudogleichgewichte; realisirt bei polymorphen Krystallarten, von denen jede ihr Feld absolut

---

1) Absolut stabile Zustände des Amorphen sind wohl nur beim Borsäureglase B_2O_3 anzunehmen. Dieser Stoff ist bisher, trotzdem er ein Product der Technik ist, nie krystallisirt, sondern immer nur als Glas erhalten worden. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich in dem Glase oder der Flüssigkeit unter dem gewöhnlichen Druck noch einmal ein Keim eines Krystalles bilden wird, ist also gering. Viele glasartige Stoffe, Borate, Silicate, Titanate etc. sind bei Zimmertemperatur so stabil, dass sie sich auch in Berührung mit der krystallisirten Phase in langer Zeit nicht umwandeln, doch fehlen diesen Stoffen die Merkmale absoluter Stabilität.

2) Bisher sind Krystalle im Zustandsfelde des Dampfes und ihrer Schmelze nicht realisirt worden. Im Zustandsfelde des Amorphen werden sie sich wahrscheinlich realisiren lassen.

stabiler Zustände hat, wahrscheinlich auch beim Amorphen und Krystallisirten auf dem fallenden Ast der Schmelzcurve.

III. Der Stoff ist in drei verschiedenen Phasen verteilt; Gleichgewichtsorte: Punkte.

In Tripelpunkten sind bisher realisirt: 1. eine gasförmige, eine flüssige und eine krystallisirte Phase, 2. eine gasförmige und zwei krystallisirte Phasen, 3. eine flüssige und zwei krystallisirte Phasen, 4. drei krystallisirte Phasen.

Bemerkungen über das Erdbeben und den Vulcanismus.

Mit Lord Kelvin[1]) setzt man voraus, dass das Innere der Erde aus „festen" Stoffen, deren innere Reibung grösser als die des Glases ist, besteht. Diese Stoffe können im Innern amorph fest sein, in den oberen Schichten sind sie aber wohl hauptsächlich krystallisirt. Da die Temperatur des tiefen Inneren für lange Perioden als constant betrachtet werden kann und da ferner die Beobachtungen über die Wirkungen von Erdbeben gelehrt haben, dass ihre Epicentren immer in geringer Tiefe (bis zu 40 km) liegen, so kann die eventuelle Krystallisation eines vielleicht amorphen Erdinnern erst für spätere Epochen der Erdgeschichte in Betracht kommen. Die Vorgänge aber, welche die Erscheinungen des Erdbebens und des Vulcanismus veranlassen, gehen in der äussersten Erdkruste in krystallisirten Stoffen vor sich. Betrachtet man diese Vorgänge als Umwandlungen polymorpher Krystallarten, so findet man in ihnen eine Ursache, welche jenen Erscheinungen genügt.

Da schon bei den leicht schmelzbaren Stoffen häufig Umwandlungen in polymorphe Krystallarten eintreten, so ist es sehr wahrscheinlich, dass bei den schwer schmelzbaren Stoffen erst recht solche Umwandlungen vorkommen werden, diese Vermutung scheint sich in der That zu bestätigen.

Wird bei der Abkühlung eine Umwandlungscurve überschritten, so kann, wenn die spontane Bildung der neuen

1) W. Thomson u. P. G. Tait, Handbuch der theoret. Physik 1. 2. p. 402 ff. 1871.

dichteren oder weniger dichten Krystallart gleich nach der Ueberschreitung der Temperatur der Umwandlungscurve in vielen Punkten der Masse eintritt, die Umwandlung langsam, entsprechend dem Wärmeabfluss, vor sich gehen. Einer solchen Umwandlung grösserer Massen eines Stoffs im Inneren der Erde entspricht eine säculare Senkung oder Hebung eines Teiles des Niveaus.

Treten aber Verzögerungen der spontanen Bildung der neuen Krystallart ein, so muss die Folge ihrer Bildung ein Erdstoss sein. Es kann bei den Umwandlungen wenig, aber auch viel Wärme frei werden. Im letzteren Falle könnten durch Temperatursteigerung auf einen Punkt der Umwandlungscurve, verbunden mit adiabatischer Compression, bei der mit Dilatation vor sich gehenden Umwandlung leichter schmelzbare Massen zum Schmelzen kommen und als Lava emporgepresst werden.

Wären die Zustandsdiagramme zahlreicher hochschmelzender Stoffe bekannt, und wäre die Lage des Erdbebenepicentrums, aus dem der Druck und die Temperatur der Umwandlung folgt, gegeben, so hätte man in manchen Fällen die Daten zur Bestimmung der Art des Stoffes, dessen Umwandlung das Erdbeben verursacht. Aus geologischen Begleiterscheinungen könnte vielleicht auch auf die Energie- und Volumenänderung bei der Umwandlung geschlossen werden, und aus diesen weitere Daten zur Controle abgeleitet werden.

Eine partielle Analyse der uns nicht zugänglichen Erdschichten auf Grund umfassender seismischer Beobachtungen und Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen der hier in Betracht kommenden Stoffe ist ein Zukunftsproblem, dessen Lösung nicht unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstehen.

Dorpat, im Mai 1902.

(Eingegangen 9. Juni 1902.)

2. *Ueber die Reflexion der Kathodenstrahlen und eine damit verbundene neue Erscheinung secundärer Emission;* *von L. Austin und H. Starke.*

1. Vorliegende Arbeit wurde begonnen in der Absicht, die Abhängigkeit der Gesamtreflexion vom Incidenzwinkel zu bestimmen.

Der Gesamtbetrag der diffusen Reflexion, welche Kathodenstrahlen bei normalem Einfallswinkel an einem erdabgeleiteten Metallblech erleiden, ist von dem einen von uns des näheren untersucht worden.[1]) Das Hauptresultat der citirten Arbeiten ist, dass 1. sich die einzelnen Metalle in dieser Beziehung verschieden verhalten, indem beispielsweise Kupfer 45 Proc. der auffallenden Menge, Aluminium dagegen nur 28 Proc. zurückwirft, dass 2. die Reflexion unabhängig ist vom Entladungspotential, bei welchem die Kathodenstrahlen entstehen, wenigstens in den Grenzen von 4000—10000 Volt.

Für die Versuche mit schiefem Einfallswinkel wurde zunächst die Methode und Röhre benutzt, welche in der zweitcitirten Arbeit auf p. 98 beschrieben ist. Der Raum, in welchem sich der drehbare Reflector befand, war innerhalb der Röhre allseitig mit engmaschigem Messingdrahtnetz umhüllt, ebenso wie auch das Galvanometer (Siemens & Halske, System Desprez-d'Arsonval mit 10000 Ω Widerstand) und die Leitung zu demselben vollkommen elektrostatisch geschützt wurde. Die Einrichtung war so getroffen, dass es nur der Herausnahme eines Schliffes bedurfte, um Reflectoren verschiedener Metalle leicht auswechseln zu können. Die Kathodenstrahlen wurden durch eine Influenzmaschine mit zwei beweglichen Platten erzeugt.

Mit einer solchen Röhre zeigt sich nun folgendes: Wenn die Kathodenstrahlen senkrecht auf den Reflector treffen, so

1) H. Starke, Wied. Ann. **66.** p. 49. 1898; Ann. d. Phys. **3.** 75. 1900.

zeigt das Galvanometer, durch welches hindurch er zur Erde geleitet ist, einen negativen Strom an, herrührend von der in den Strahlen transportirten Elektricitätsmenge. Der Strom giebt aber nicht diese gesamte Menge an, weil von dieser ein Teil durch die diffuse Reflexion dem Reflector verloren geht. Dreht man nun den Reflector um eine in seiner Ebene liegende Axe, so nimmt der Strom immer mehr ab, wird Null; und dann zeigt sich die auffallende Erscheinung, dass er bei weiter wachsendem Incidenzwinkel (bei ca. 70°) positiv wird; dieser positive Strom wächst immer mehr, je schiefer die Strahlen auffallen, und kann Werte erreichen, welche grösser sind als der negative Strom bei normaler Incidenz. Folgende Tabelle giebt die Grösse des Galvanometerausschlages für verschiedene Incidenzwinkel bei einem fein polirten Kupferblech:

Winkel	Galvanometer-ausschlag
0°	− 72
20	− 69
40	− 53
60	− 23
70	+ 6
80	+ 57
85	+ 91
87	+101

Entladungspotential 6500 Volt.

Eine ähnliche Erscheinung beobachtete auch schon C. Swinton[1]), indem er fand, dass ein Platinblech bei schiefem Auffallen von Kathodenstrahlen sich auf einige Volt positiv ladet.

2. Das Auftreten eines positiven Stromes zeigt, dass es nicht die Reflexion allein ist, welche den negativen Reflectorstrom schwächt, sondern dass hier noch ein zweiter unbekannter Effect auftritt, welcher eine Aufnahme positiver oder Abgabe negativer Elektricität des Reflectors von seiner Umgebung bez. an dieselbe bewirkt.

Durch die Auffindung dieser Thatsache wurde der Plan der Arbeit geändert, welche sich jetzt mit der näheren Untersuchung dieses unbekannten Effectes und der Möglichkeit einer Trennung desselben von dem Vorgang der Reflexion befasste.

1) C. Swinton, Proc. Roy. Soc. **64**. p. 395. 1899.

3. Die Frage nach der Natur dieses unbekannten Effectes könnte auf dreierlei Weise beantwortet werden:

a) Die positive Elektricität kann herrühren von einer von der Entladungsröhre ausgehenden, positive Elektricität mit sich führenden Strahlung, beispielsweise von Canalstrahlen, welche vielleicht dadurch entstehen könnten, dass trotz Anwendung der Influenzmaschine als Stromquelle doch Entladungen von der der gewöhnlichen entgegengesetzten Richtung durch die Entladungsröhre gehen.

Der + Strom, den diese Strahlen im Galvanometer erzeugen würden, superponirt sich über den negativen Kathodenstrahlenstrom, ihn schwächend. Wenn bei grosser Neigung des Reflectorbleches die Reflexion etwa sehr gross, also der Kathodenstrahlenstrom sehr schwach würde, so könnte dann dieser + Strom überwiegen.

b) Der + Strom kann seine Entstehung verdanken der Bildung einer Art von galvanischem Element in der Röhre. Das direct zur Erde geleitete Messingdrahtnetz, sowie der meist aus anderem Metall bestehende, durch ein Galvanometer zur Erde abgeleitete Reflector befinden sich in einem durch die Kathodenstrahlen leitend gemachten Gase. Dies könnte Veranlassung zu einer sich durch das Galvanometer ausgleichenden Volta'schen Spannungsdifferenz geben, so als ob Drahtnetz und Reflector sich in einer Flüssigkeit befänden. Das Auftreten einer solchen Spannungsdifferenz verschiedener Metalle in leitendem Gas ist von S. Arrhenius[1]) beobachtet worden. Auch hat kürzlich Hr. J. Stark[2]) in Göttingen auf diesen Umstand als Fehlerquelle bei Reflexionsmessungen hingewiesen. Der eine von uns hat indessen a. a. O.[3]) gezeigt, dass mit dem Auftreten der genannten Spannungsdifferenz die Existenz eines Volta'schen Effectes nicht bewiesen ist, dass es vielmehr für dieselbe eine andere, ungezwungene Erklärunng giebt.

c) Als dritte Erklärungsweise des + Stromes kann man endlich eine secundäre Emission negativ geladener Teilchen oder Strahlen annehmen, welche durch das Auftreffen der primären Strahlen erzeugt wird. Dies wäre ein Vorgang

1) S. Arrhenius, Wied. Ann. **33**. p. 638. 1888.
2) J. Stark, Phys. Zeitschr. **3**. p. 161. 1902.
3) H. Starke, Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. **4**. p. 212. 1902.

ähnlich dem Hallwachseffect oder der von Lenard jüngst gefundenen Emission von Kathodenstrahlen, welche durch ultraviolette Bestrahlung hervorgerufen wird.

Welche von den drei Erklärungsweisen hat man nun als die richtige anzunehmen?

4. Die erste a) wird ohne weiteres hinfällig gemacht durch die Beobachtung, dass jeglicher Strom, der — wie der +, sofort aufhört, sobald die Kathodenstrahlen, sei es im Entladungs- oder im Reflectorraum, magnetisch abgelenkt werden, sodass sie den Reflector nicht treffen. Wenn Canalstrahlen den Reflector träfen, so müsste bei deren schwerer Ablenkbarkeit durch einen Magneten der positive Strom bestehen bleiben.

5. 1. Die erste Untersuchung, ob eine Erklärung gemäss b) stichhaltig sei, schien die Richtigkeit dieser Annahme zu stützen. Die Ueberlegung hierbei war folgende: Ein durch eine Volta'sche Spannungsdifferenz erzeugter + Strom müsste um so stärker sein, je höher der Gasdruck in der Röhre ist, weil ja von der Existenz des Gases der Effect überhaupt abhängt, weil auch ferner der elektrische Widerstand des ionisirten Gases geringer wird. Dies ist nun auch in der That der Fall. Es wurde gefunden, dass je weiter man auspumpte, um so mehr der + Strom abnahm. Indessen sind diese Versuche nicht recht beweisend, weil mit dem Gasdruck sich auch gleichzeitig die Entladungsverhältnisse, Entladungspotential, Natur und Intensität der erzeugten Kathodenstrahlen veränderten.

2. Auch ein weiteres Experiment schien indessen sehr für einen Effect gemäss b) zu sprechen. Wenn man, anstatt den Reflector direct durch das Galvanometer zur Erde zu leiten, zwischen Reflector und Galvanometer einige Accumulatorenzellen einschaltete, so erhielt man einen anderen Ausschlag, je nachdem der Reflector durch dieselben + oder — geladen wurde, ein Zeichen, dass im Gas eine Leitung stattfindet. Die Differenz dieser Ausschläge giebt ein ungefähres Maass für die Grösse dieser Leitung ab. Es zeigte sich, dass dieselbe um so grösser ist, je stärker das Metall reflectirt und zwar der Grösse der Reflexion etwa proportional. Bei Platin ist ein grösserer Unterschied der Ausschläge zu beobachten als bei Aluminium; bei schiefer Incidenz, wo die scheinbare

xion auch eine stärkere ist, ein grösserer als bei normaler. ier wächst der Unterschied stark mit dem Gasdruck in Entladungsröhre. Wenn letzterer z. B. so geändert wurde, s das Entladungspotential von 18000 auf 6000 Volt sank, ahm die Differenz der Ausschläge bei Ladung des Reflectors + bez. — 4 Volt auf den ca. 10 fachen Betrag zu. Diese rsuche liessen ferner erkennen, dass eine Potentialdifferenz n ca. 3—4 Volt zwischen Reflector und Drahtnetz (Draht- = 0, Reflector + 4 Volt) den + Strom erklären würde. enn man nämlich den Reflector auf ca. + $2^1/_2$ Volt lud, so hm der positive Strom bis Null ab, und wenn man ihn auf Volt lud, so war der Ausschlag bereits negativ. Um den ter den gleichen Verhältnissen bei normaler Incidenz auf- tenden — Strom auf Null zu bringen, war ein sehr viel esseres negatives Aufladen (unter Umständen über 2000 Volt) rderlich.

6. Dem entspricht die Beobachtung, dass bei normaler idenz der Reflector sich hoch negativ aufladet, während + Ladung bei ganz schiefer Incidenz nur wenige Volt be- t. Es wurden beispielsweise, wenn im Rohr ein Gasdruck einigen Tausendstel Millimetern herrschte, und die Ent- ng bei einer Potentialdifferenz von 9000 Volt stattfand, nde Potentialwerte gefunden, auf welche sich der Reflector r verschiedenen Incidenzwinkeln lud:

Zn		Pt	
Winkel	Volt	Winkel	Volt
0°	−1400	0°	−20
10	−1200	10	−16
20	−1000	20	− 8
30	− 700	30	− 5
35	− 400	40	− 1
40	− 35	50	± 0
50	− 16,5	60	± 0
60	− 0,5	70	+ 1
70	+ 0,5		
80	+ 2,0		

Potentiale über 100 Volt wurden mit einem Braun'schen, ie unter 100 Volt mit einem Thomson'schen Quadrant- rometer gemessen, beide, besonders das letztere, sorgfältig rostatisch geschützt.

Sowohl die negative wie auch die positive Ladung ist bei Platin wesentlich geringer als bei dem weniger reflectirenden Aluminium, ein Zeichen, dass die Leitung des Gases im letzteren Falle eine geringere ist.

Die folgende Tabelle zeigt die Aufladung eines polirten Messingreflectors für senkrechte Incidenz bei verschiedenen Drucken, d. h. auch Entladungspotentialen. Bis zu einem Druck, welcher einem Entladungspotential von ca. 7000 Volt entspricht, ist die Aufladung klein, um bei weiterem Evacuiren rasch anzusteigen.

Messingreflector	
Entladungs-potential	Reflector-potential
−6000 Volt	< − 50 Volt
7000	350
8000	800
9000	1200

7. So sehr die genannten Erscheinungen auch beim ersten Anblick für die Möglichkeit eines Volta'schen Effectes im leitenden Gas sprechen mögen, so sind doch drei gewichtige Gründe, welche eine derartige Erklärung ausschliessen:

Erstens ist eine Volta'sche Spannungsdifferenz von 3—4 Volt in hohem Grade unwahrscheinlich.

Zweitens müssten die einzelnen Metalle einen gemäss der Volta'schen Spannungsreihe verschieden starken, positiven Strom ergeben, ja bei geeigneter Wahl der Metalle müsste ein Voltaeffect einen negativen Strom in die Leitung des Galvanometers schicken. Dies ist alles nicht der Fall. Ein Reflector aus Zink gab ebensogut einen starken, positiven Effect als ein solcher aus Platin, während man bei Zink gegen das Messingdrahtnetz einen umgekehrten Strom erwarten sollte.

Verschiedene Metalle zeigen zwar, wie weiter unten dargelegt werden wird, einen verschieden grossen, positiven Effect; doch geht dies ganz und gar nicht gemäss der Spannungsreihe, vielmehr mit ihrem Reflexionsvermögen für Kathodenstrahlen, d. h. auch mit ihrer Dichte, Hand in Hand. Platin, als das schwerste der untersuchten Metalle, zeigt ihn am stärksten. Mit Aluminium und Magnesium erhält man in der Regel keinen positiven Strom mehr, sondern nur noch eine bedeutende

Schwächung des negativen, nur bei höchster Politur einen schwachen, positiven Strom. Wenn der Effect auf einer Volta'schen Spannungsdifferenz beruhte, so sollte er gar nicht oder wenigstens nur sehr schwach auftreten, wenn man innerhalb des Drahtnetzes einen Reflector aus gleichem Metall hat. Auch dieser Versuch wurde angestellt; der positive Strom zeigte sich aber in seiner ganzen, gemäss der Dichte des Reflectormetalles zu erwartenden Stärke.

Drittens endlich wurden, um die Erklärung durch die Einwirkung des leitenden Gases vollständig auszuschliessen, Versuche mit Lenard'schen Strahlen angestellt, d. h. mit Kathodenstrahlen, welche durch Aluminiumfolie hindurchgegangen waren. Hierbei war es möglich, den Gasdruck in dem Raume des Reflectors beliebig zu verändern, während er im Entladungsraum constant blieb. Die Versuche, für deren Ausführung eine 20 plattige Influenzmaschine von O. Leuner, Dresden, angewandt wurde, waren recht schwierig anzustellen und es kostete bei der grossen Intensität des Entladungsstromes (ca. 0,002 Amp.) viele Mühe, ehe wir befriedigende Messungen, d. h. constante Galvanometerausschläge erhielten. Die Röhre hatte folgende Gestalt (vgl. Fig. 1):

Der Raum *A*, in welchem sich der doppelseitige Reflector befindet, ist ein 6 cm weites Glasrohr, welches seine Längsausdehnung senkrecht zur Zeichnungsebene besitzt. Einseitig ist es durch eine aufgekittete Glasplatte verschlossen, auf der anderen Seite verengt es sich und trägt den Glasschliff, mittels dessen der Reflector um Beträge gedreht werden kann, welche an einem aussen angebrachten Teilkreis abgelesen werden können. Der kurze seitliche Rohransatz *B* endigt mit einem weiteren Schliff, vermittelst dessen das Entladungsrohr *C* angesetzt werden kann. Die Aluminiumkathode ist hohlspiegelförmig; als Anode dient ein eingekittetes Messingrohrstück, dessen Verschlussplatte die 5 mm weite kreisrunde Oeffnung enthält, über welche die Aluminiumfolie (bezogen von J. Trump, Nürnberg; 0,002—0,003 mm dick und auf vollkommene Lochfreiheit mit der Lupe gegen eine mattirte helle Glühlampe geprüft) in einer Weise geklebt ist, dass sie mit dem Messingrohr elektrischen Contact hat. Dieses letztere sowohl, wie die Diaphragmen im Rohr *B* und das eng-

maschige Messingdrahtnetz, mit welchem der Raum *A* innen allseitig ausgekleidet ist, sind durch dicke Drähte zur Erde geleitet. Alle Metallverbindungen wurden durchweg gelötet, um ganz sicheren Contact zu verbürgen. Das zweite Ansatzrohr *D* enthält den für andere Versuche zu benutzenden Faradaycylinder. Bei dessen Benutzung wurde die Metallfolie entfernt und mit directen Kathodenstrahlen gearbeitet. Für die Versuche mit Lenard'schen Strahlen konnten die Räume *A* und *C* nach Belieben gemeinsam oder getrennt ausgepumpt werden.

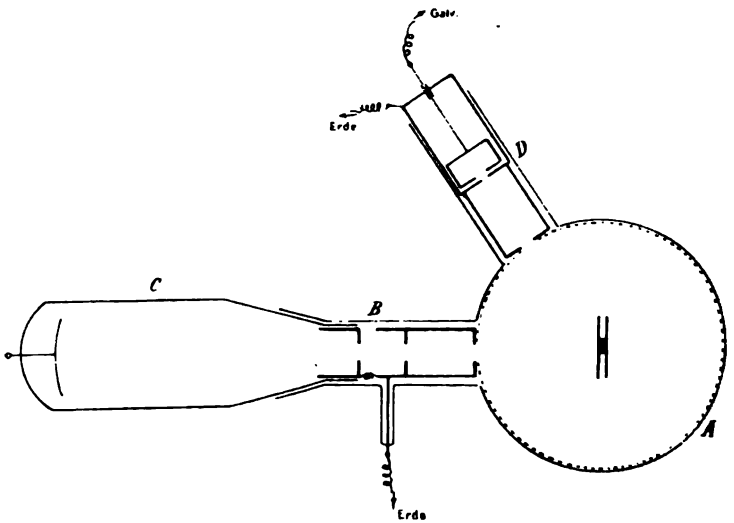


Fig. 1.

Die Beobachtungen, die wir mit dieser Röhre anstellen konnten, zeigten mit überraschender Schärfe, dass der Druck des Gases, in welchem sich der Reflector befindet, vollkommen ohne Einfluss ist. Das Verhältnis der Reflectorströme bei zwei verschiedenen Metallen unter einem beliebigen Incidenzwinkel, oder das Verhältnis der Galvanometerausschläge bei zwei verschiedenen Incidenzwinkeln war das nämliche, sei es, dass der Reflector sich im höchsterreichbaren Vacuum (in welchem elektrische Entladungen nicht mehr erreicht werden konnten) oder unter $^1/_{10}$ mm Gasdruck befand. Höher im Druck darf man nicht gehen, weil dann die Kathodenstrahlen vollkommen diffus werden, und nicht mehr alle den Reflector treffen.

Der zweite Effect war bei allen Drucken der gleiche und zwar nur sehr klein. Die Abnahme des Reflectorstromes betrug nämlich bei der grössten Neigung (ca. 85°) nur etwa 20 Proc., positiver Strom trat gar nicht mehr ein. Es liegt dies an der grossen Höhe des Entladungspotentiales, welche angewandt werden musste, um merkliche Quantitäten von Kathodenstrahlen durch das Blättchen gelangen zu lassen. Wir haben bereits erwähnt (p. 274) und kommen noch ausführlicher darauf zurück, dass Erhöhung des Entladungspotentiales durch Evacuiren eine starke Verminderung des Effectes herbeiführt; da ferner die Versuche mit den Lenardstrahlen die Unabhängigkeit vom Gasdruck gezeigt haben, so folgt hieraus, dass der vermindernde Einfluss des Evacuirens der Erhöhung des Entladungspotentiales allein zuzuschreiben ist. Daher der geringe Effect bei den Lenardstrahlen.

Diese Versuche zeigen also mit aller Sicherheit, dass der zweite Effect nichts mit dem Gase zu thun hat, dass also eine Erklärung gemäss b) nicht die richtige sein kann.

8. Bleibt also nur noch der Erklärungsweisen dritte c), dass eine durch die Kathodenstrahlen erregte secundäre Emission negativer Elektricität stattfindet. Das ultraviolette Licht, welches etwa von der Entladungsröhre ausgehend durch die Diaphragmen der Anode auf den Reflector auftrifft, kann es nicht sein, weil ja mit magnetischer Ablenkung der Kathodenstrahlen der + Strom zu Null abnimmt.

Diese secundäre Emission hat auch nichts zu thun mit einer Erscheinung, welche wohl jeder, der mit Kathodenstrahlen oder Röntgenröhren gearbeitet hat, kennt, und welche von Hrn. Goldstein[1]) auch beschrieben worden ist. Bei hohem Vacuum sieht man nämlich an der Antikathode häufig ein Bündel Kathodenstrahlen sich ansetzen, welche in senkrechter Richtung von derselben ausgesandt werden. Diese Erscheinung tritt aber nur ein, wie wir uns des öfteren an Röhren überzeugten, in welchen dieselbe in ausgezeichneter Weise sichtbar war, wenn die Antikathode isolirt ist, und so ihr Gelegenheit geboten ist, sich infolge des Auftreffens von Kathodenstrahlen

1) E. Goldstein, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 3. p. 192. 1901.

aufzuladen, sie wird dann einfach zur Kathode eines neuen Entladungsvorganges. Dass diese Erscheinung vorwiegend bei senkrechter Incidenz auftritt, gar nicht bei ganz schiefer, erklärt sich durch die auf p. 275 gezeigte Thatsache, dass unter letzterer Bedingung gar kein Aufladen zu stande kommt. Dass ferner die Ansatzstelle des vom Reflector ausgehenden Bündels immer mit der Auftreffstelle der directen Strahlen coincidirt, liegt daran, dass dort die Leitfähigkeit des Gases die grösste ist, und die secundäre Entladung deshalb an dieser Stelle einsetzt. Das Bündel ist sehr viel diffuser und stärker magnetisch ablenkbar als das directe, weil es schon wegen der Weite des Gefässes, in welchem sich in der Regel der Reflector befindet, unter einem viel geringeren Entladungspotential entsteht.

Die dritte Erklärungsweise, d. h. das Vorhandensein einer Emission neuer Strahlung, direct zu beweisen, ist uns nicht gelungen. Es war uns nicht möglich, die emittirten von den reflectirten Strahlen zu trennen. Im Folgenden sollen Versuche mitgeteilt werden, welche zur Aufklärung unternommen wurden.

9. Die Abnahme des negativen Reflectorstromes mit wachsendem Einfallswinkel der auftreffenden Kathodenstrahlen ist um so grösser, je niedriger das Entladungspotential ist, unter welchem letztere entstehen. Das Verhältnis $\frac{+\text{ Strom bei } 85°}{-\text{ Strom bei } 0°}$ wurde bei einer gut polirten Kupferplatte gefunden = 1,25 bei 5000 Volt, = 0,64 bei 8700 Volt. Der Neigungswinkel, bei welchem das Galvanometer stromlos, d. h. die Summe der Verluste des Reflectors an negativer Elektricität durch Reflexion und durch die Emission gleich der auffallenden Menge war, änderte sich dementsprechend auch mit dem Entladungspotential, indem der Strom Null bei um so schieferer Incidenz erst erreicht wurde, je höher das letztere war. So trat der Strom Null bei derselben hoch polirten Kupferplatte

bei	3500	Volt	unter	68°
„	5000	„	„	70
„	8700	„	„	76
„	10000	„	„	78

Incidenz ein.

Nachstehend (Fig. 2) ist die Abhängigkeit des Reflectorstromes von der Neigung für die Kupferplatte bei den Ent-

gspotentialen 5000 Volt und 8700 Volt in Curven wieder-
en. Abscissen sind die Neigungswinkel, Ordinaten der
nausschlag des Galvanometers. Die Aenderung des Ent-

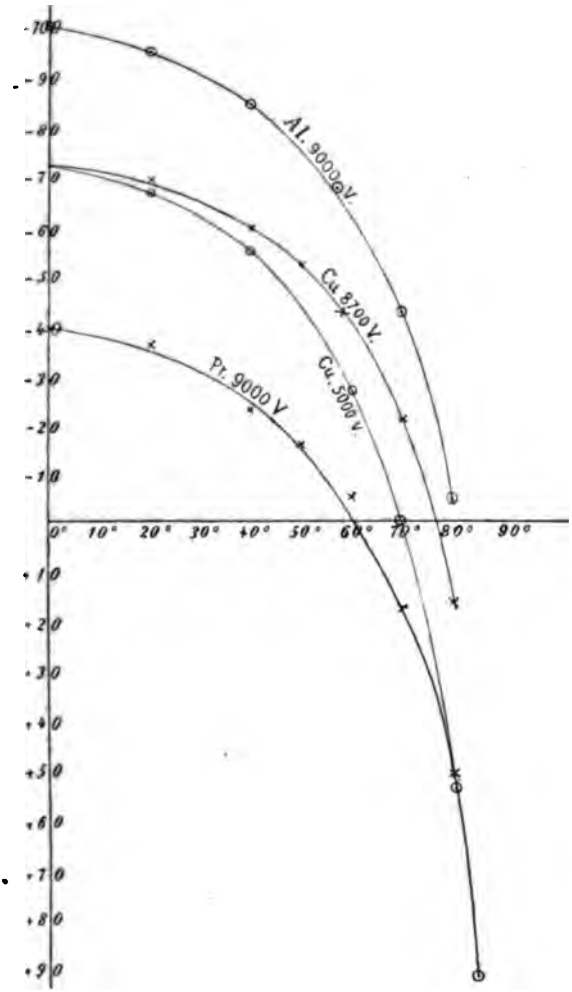


Fig. 2.

gspotentiales und damit der Geschwindigkeit der Kathoden-
len wurde durch Veränderung des Gasdruckes bewerk-
t. Letztere ist als solche allein ja, wie die beschriebenen

Versuche mit Lenard'schen Strahlen zeigten, ohne Einfluss. Wir haben also bisher das Resultat, dass der positive Effect mit der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen abnimmt, mit dem Incidenzwinkel zunimmt.

10. Auf die Grösse des positiven Stromes stark einwirkend ist das Material des Reflectormetalles. Man kann hier den Satz aussprechen, dass die positive Wirkung um so stärker hervortritt, je schwerer die Reflectorsubstanz ist. Platin zeigt bei 9000 Volt bereits für 62° Incidenz einen Effect, der das Galvanometer stromlos macht, während bei Kupfer unter gleichen Verhältnissen dies erst bei 76° eintritt. Mit Aluminium trat Stromlosigkeit bei diesem Entladungspotential erst bei 81° ein. Die in der Figur für Pt, Cu und Al gezeichneten Curven lassen die besprochene Wirkung der Dichte des Reflectormetalles erkennen. Man kann indessen noch nicht hieraus schliessen, dass die Stärke des zu der gewöhnlichen Reflexion hinzutretenden zweiten Effectes von Metall zu Metall eine sehr verschiedene sei. Vielmehr zeigen die Curven eine ungefähr gleiche Abnahme der Ordinate für einen gewissen Winkelbetrag. Der positive Strom tritt nur eher und stärker bei dem specifisch schwereren Metall ein, weil bei diesem der negative Strom bei senkrechter Incidenz wegen der grösseren Reflexion schwächer ist.

11. Von grossem Einflusse ist der Grad der Politur des Metalles, indem der positive Effect mit der Güte der Politur stark zunimmt. Mit einer Kupferplatte, deren eine Seite höchst polirt, deren andere Seite mit Smirgelpapier gerauht war, konnte schnell nacheinander unter sonst gleichen Bedingungen die Wirkung an den beiden Flächen verglichen werden. Während die polirte Seite einen positiven Strom ergab, der bei 85° Incidenz grösser war als der negative Strom bei normaler Incidenz, zeigte die rauhe Fläche überhaupt keinen + Strom, der Galvanometerausschlag blieb negativ.

12. Da der Reflector bei allen Versuchen zur Erde abgeleitet war, so vermuteten wir, es werde die von ihm emittirte Strahlung von ganz geringer Geschwindigkeit sein, ähnlich der von Lenard gefundenen, bei ultravioletter Belichtung ausgesandten Strahlung. Es wurde deswegen versucht, die emittirten von den eine Geschwindigkeit gleicher Grössenord-

nung beibehaltenden reflectirten[1]) Strahlen durch magnetische Ablenkung zu trennen, und zwar auf folgende Weise: An das Glasgefäss, in welchem sich der drehbare Reflector befand, war ausser dem Entladungsrohr unter 60° gegen dieses geneigt noch ein zweites Rohr angeblasen (vgl. Fig. 1 auf p. 278). In dieses wurde ein sogenannter Faraday'scher Cylinder eingesetzt, bestehend aus einem äusseren, als elektrostatischer Schutz dienenden Metallrohr mit Diaphragma und einem inneren, einseitig geschlossenen Rohrstück, welches durch das Galvanometer abgeleitet wurde. Die Entfernung zwischen dem Ende des Faraday'schen Cylinders und dem Reflector betrug 4 cm. In der Mitte befand sich noch ein zweites Diaphragma. Das 4 mm weite Diaphragma wurde, um ja jede Art Leitung auszuschliessen, mit engmaschigem Drahtnetz überzogen. Sobald Kathodenstrahlen, von der 20plattigen Influenzmaschine erzeugt, auf den Reflector trafen, zeigte das Galvanometer Strom an, der bei Ablenkung der Strahlen im Entladungsrohr, sowie bei Drehen des Reflectors in eine Stellung, in welcher der Faradaycylinder nicht in der über der reflectirenden Fläche liegenden Halbkugel lag, aufhörte.

Wenn sehr langsame, d. h. sehr leicht magnetisch ablenkbare Strahlen ausser den reflectirten in den Faradaycylinder gelangten, so müsste bei Annäherung eines Magneten der Strom im Galvanometer geschwächt werden. Dies war nicht der Fall, oder vielmehr erst dann, wenn auch die reflectirten Strahlen abgelenkt wurden; dann fiel der Strom plötzlich auf Null. Langsame Strahlen gingen also in diesem Falle nicht mit in den Cylinder. Dies kann daran liegen, dass entweder 1. die secundär emittirten Strahlen nicht langsame sind, sondern eine Schnelligkeit gleicher Grössenordnung wie die reflectirten haben, oder dass 2. die emittirten langsamen Strahlen gleich in der Nähe des Reflectors absorbirt werden (dieser Fall würde etwa dem Hallwachseffect bei grösserem Gasdruck entsprechen), oder dass endlich 3. die emittirten Strahlen in einer solchen Richtung ausgehen, dass sie gar nicht in den Faradaycylinder gelangen können.

---

1) E. Gehrcke, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 20. April 1901.

13. Um hier eine Entscheidung näher zu rücken, wurde folgender Versuch unternommen, welcher die Erklärung 2. ausschliesst. Es wurden die beiden Seiten des drehbaren Reflectors aus je einer polirten Kupferplatte gebildet; die eine derselben wurde mit einer Halbkugel aus feinem Messingdrahtnetz umgeben, welche einen Schlitz hatte, sodass die ankommenden directen Kathodenstrahlen das Netz nicht trafen. Es wurden jetzt durch Drehen des Reflectors um 180° verglichen die Mengen, welche den beiden Seiten durch Reflexion verloren gehen. Nimmt man für die blanke Kupferfläche diesen Verlust als ca. 50 Proc. an (vgl. p. 288), so berechnete sich aus den beobachteten Reflectorströmen der Verlust für die drahtnetzgeschützte Fläche zu ca. 35 Proc., d. h. um etwa $^1/_3$ geringer. Dies entspricht genau dem aus der Drahtdicke und Maschenweite des Netzes vorausgesehenen Verlust, das Netz fängt $^1/_3$ der reflectirten Strahlen wieder auf. Genau das Gleiche zeigte sich für schiefe Incidenz. Bei 80° Neigung zeigte die blanke Kupferfläche einen + Strom gleich dem negativen Strome bei normaler Incidenz. Sei 100 die auffallende Menge elektrisch gemessener Kathodenstrahlen, so wird die Menge 50 bei normaler Incidenz und, wie wir Grund haben anzunehmen (vgl. weiter unten), nicht viel mehr bei schiefer Incidenz reflectirt. Existirt bei schiefem Einfallswinkel ein + Strom gleicher Stärke wie — Strom bei senkrechtem Auftreffen, so heisst dies dann, dass ca. 50 Teile reflectirt und ca. 100 Teile emittirt werden, d. h. dass von der Kupferfläche 150 Teile ausgestrahlt werden. Von diesen 150 Teilen muss $^1/_3$, d. h. 50 Teile vom Drahtnetz, zurückgehalten werden, falls nur die aus den geometrischen Dimensionen berechnete Wirkung des Drahtnetzes stattfindet. In diesem Falle muss also die geschützte Kupferfläche durch das Drahtnetz hindurch 100 Teile emittiren, d. h. ebensoviel als auffällt, das Galvanometer muss stromlos werden. Falls dagegen die 100 emittirten Teile innerhalb des Drahtnetzes vom Gase absorbirt werden, so muss ihre Elektricität dem Reflector erhalten und ein negativer Strom von $100-\left(50-\frac{50}{3}\right)$ = ca. 65 Teilen = (auffallende—(reflectirte —vom Drahtnetz zurückgehaltene) Menge) bestehen bleiben. Der ausgeführte Versuch zeigte, dass ersteres der Fall ist. Es folgt aus dem Experimente, dass die emittirten Strahlen jedenfalls

nicht nahe dem Reflector absorbirt werden, und dass auch wohl nicht ein dem Hallwachseffect ähnlicher Vorgang stattfindet.

14. Es bleibt von allen Erklärungen demgemäss nur die eine übrig, dass der Reflector bei dem Auftreffen von Kathodenstrahlen zu einem Emissionscentrum neuer Strahlen wird, welche eine Geschwindigkeit gleicher Grössenordnung haben wie die auftreffenden. Diese Emission findet, wie bisher gezeigt, in stärkerem Maasse bei grösserem Einfallswinkel statt, und wenn die directen Kathodenstrahlen bei einem niedrigen Entladungspotential entstehen; sie macht sich ferner bei den specifisch schweren Metallen besonders bemerkbar.

15. Von Interesse mögen einige Beobachtungen der Fluorescenzhelligkeit an einer den Reflector gleichmässig umgebenden Glaswand sein. Die Beobachtungen sind nur ganz qualitativer Art. Entladungspotential war 10000 Volt. Bei normaler Incidenz nahm die Helligkeit gleichmässig mit zunehmendem Reflexionswinkel ab. (Seitz[1]) giebt hierfür das cos-Gesetz aus elektrischen Messungen an.) Wenn der Einfallswinkel 45° betrug, war die Helligkeitsverteilung eine nahezu gleichförmige. Wenn der Reflector dagegen auf 80° Incidenzwinkel gedreht wurde, so nahm die Helligkeit der Fluorescenz mit wachsendem Reflexionswinkel zu und war eine ausserordentlich grosse nahe der Stelle, an welcher die Reflectorebene die Glaswand schnitt, und wo auch jede Fluorescenz plötzlich aufhörte. Die Glaswand zeigt dort ein helles diffuses Leuchten. Je schiefer die Incidenz, um so grösser ist die Helligkeit der Fluorescenz. Wir vermuten, dass die Reflexion sich nicht stark mit dem Einfallswinkel ändert, und dass die Zunahme der Fluorescenzhelligkeit den neu emittirten Strahlen zuzuschreiben ist. Beides, Helligkeitszunahme und Emission, findet besonders bei grossen Einfallswinkeln statt.

16. Von allergrösstem Interesse ist die Frage: Findet auch bei normaler Incidenz ein derartiger positiver Effect, eine solche Emission in bemerkbarer Weise statt? Die Beantwortung dieser Frage ist deshalb so ungemein wichtig, weil im Falle ihrer Bejahung die sämtlichen bisherigen Reflexionsmessungen wertlos sein würden, und nicht nur diese, sondern

1) W. Seitz, Habilitationsschrift, Würzburg 1901.

überhaupt jede Messung, bei welcher eine Kathodenstrahle intensität galvanometrisch gemessen wurde. Dies gälte beispiel weise auch für die bolometrischen Messungen von W. Cady über die Energie der Kathodenstrahlen. Wir sind in d erfreulichen Lage, mit aller positiver Bestimmtheit aussag zu können, dass der genannte Effect bei senkrechter Incide der Kathodenstrahlen niemals stattfindet, zum wenigsten nic in einem bemerkbaren Grade. Es ist dies wohl das bemerken werteste und merkwürdigste Resultat der vorliegenden Arbe

17. Im Folgenden teilen wir die diese Behauptung b kräftigenden Beobachtungen mit:

I. Erstens müssen schon die früheren Beobachtungen d einen von uns als wesentlich mit zum Beweis beitragend angeseh werden. Dieselben haben nach zwei durchaus verschieden Methoden stets denselben Wert für die Grösse der Reflexion b normaler Incidenz gegeben. Dies wäre bei Vorhandensein d so veränderlichen positiven Effectes gar nicht möglich gewese

II. Das Verhältnis der Reflexionsvermögen zweier Metal für normale Incidenz wurde, wie auch früher der eine von u bereits fand, als unabhängig gefunden von dem Entladung potential, bei welchem die Kathodenstrahlen entstehen, u zwar diesmal in den erweiterten Grenzen von 3000 bis 30000 Vo Bei einem Incidenzwinkel von 50° verändert sich dagegen d Verhältnis der Reflectorströme $\frac{\text{Aluminium}}{\text{Platin}}$ von 10:1 bei 4000 Vo zu 3:1 bei 18000 Volt Entladungspotential, und diese Ve änderlichkeit nimmt mit der Schiefe der Incidenz zu.

III. Die Grösse der Reflexion bei senkrechter Incide ist unabhängig von der Güte der Politur der reflectirend Fläche, indem ein hochpolirter Metallspiegel dieselbe Reflexic zeigt, wie eine grob gesmirgelte Fläche.[2]) Bei einem schief Einfallswinkel spielt die Beschaffenheit der Oberfläche ei grosse Rolle. Während eine spiegelnde Kupferfläche eine + Strom gleich dem — Strom bei senkrechter Incidenz liefert zeigte unter sonst gleichen Bedingungen eine matt gesmirgel Fläche noch negativen Strom. Grosse positive Ströme lasse sich überhaupt nur mit frisch geputzten Metallflächen erreiche

1) W. Cady, Ann. d. Phys. **1.** p. 678. 1900.
2) Vgl. H. Starke, Wied. Ann. **66.** p. 56. 1898.

Verringert man die Länge der Spule, indem man auf Ebonithohlcylinder entweder weniger Windungen oder dies

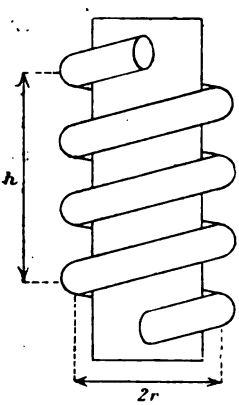


Fig. 5.

Windungszahl von dünnerem Draht wich so verringert sich der Einfluss der F fügung des Holzkernes, weil bei ei kurzen Spule die im Innenraum der Sp verlaufenden elektrischen Kraftlinien un mehr am Spulenmantel, d. h. im Ebo hohlcylinder, verlaufen, je näher sich Spulenenden kommen, d. h. je kürzer Spule ist. Folgende Tabelle giebt darü Aufschluss: Es bedeutet h die Höhe Spule (d. h. die Distanz der Mitten ih Endwindungen, vgl. Fig. 5), $2r$ ihren m leren Durchmesser (der dadurch gefun wird, dass $2r\pi . n = l$, falls n die Windu zahl und l die Länge des Spulendrahtes bedeutet), ferner ist λ_1 Eigenwellenlänge der auf dem Ebonithohlcylinder gewickelt Spule, λ_2 die Eigenwellenlänge nach Einsetzung des Holzkern

Einfluss eines Holzkernes im Ebonithohlcylinder.

h	$\frac{h}{2r}$	λ_1	λ_2	$\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$
2,0 cm	0,32	365	411	1,13
1,2	0,20	567	627	1,10
1,0	0,16	508	549	1,08
0,66	0,11	402	417	1,04
0,55	0,09	360	379	1,05

4. *Einfluss der Drahtisolation auf die Eigenperiode der Sp Dünne Isolation mit Seide übt keinen Einfluss auf die Eigenperi der Spule aus, dagegen erhöht dickere Isolation die Eigenperi um 1—4 Proc., nämlich um so mehr, je kürzer die Spule Vergleich zu ihrem Durchmesser ist.* Z. B. ergab eine Sp der Höhe $h = 14{,}9$ cm, bei der in $n = 48$ Windungen ein 1 m dicker, blanker Draht der Länge $l = 461$ cm mit genau c stanter Ganghöhe[1]) von 3,17 mm auf einen Holzkern

1) Zu diesem Zwecke war ein Gewinde in den Holzkern auf Drehbank, wenig vertieft, eingeschnitten.

hängig ist vom Entladungspotential, so gilt dies noch nicht ohne weiteres von den absoluten Reflexionen selbst. Die Reflexionsvermögen könnten sich ja in proportionaler Weise ändern. Um dies zu prüfen, wurde ein Metallkörper hergestellt, der einerseits eine blanke Kupferfläche, andererseits einen kleinen Faraday'schen Cylinder besass. Durch Drehung um 180° konnte die Stellung der beiden vertauscht und auf diese Weise unmittelbar hintereinander die vom Faradaycylinder aufgenommene Gesamtmenge Q mit der vom Kupfer absorbirten Menge (d. h. Gesamtmenge Q — reflectirter Menge kQ) verglichen, d. h. die Reflexion an der Kupferfläche direct bestimmt werden. Bei normaler Incidenz ergab sich das Verhältnis der Galvanometerströme $Q(1-k)/Q = (1-k)$ als

$1-k$			k
0,50	bei	7 000 Volt	0,50
0,49	„	12 000 „	0,51
0,53	„	18 000 „	0,47
0,51	„	25 000 „	0,49

Die Zahlen zeigen die Unveränderlichkeit von k mit dem Entladungspotential. Dass k nicht den früher gefundenen Wert 0,45 hat, ist der Unterlassung der Correctionen zuzuschreiben, welche wegen des Verlustes durch das Diaphragma im Faradaycylinder, sowie wegen doppelter Reflexion nötig sind.

VI. Bei senkrechter Incidenz ist der Reflectorstrom also ein constanter Bruchteil der pro Secunde auffallenden Gesamtmenge, wie gross dieselbe auch sein mag; d. h. der Quotient

$$\frac{Q(1-k)}{Q} = 1 - k,$$

also auch k selbst, ist unabhängig von der Intensität Q des auffallenden Kathodenstromes. Dies ist für schiefe Incidenz nicht mehr der Fall. Hier kann es sogar eintreten, dass der einfallenden intensiven Kathodenstrahlen der Reflectorstrom bereits positiv ist, während er für ein schwaches einfallendes Bündel cet. par. noch negativ ist. Solche Beobachtungen wurden in gleicher Weise wie die sub V. angegebenen gemacht. Einige Zahlen seien angegeben: Q ist der mit dem Faradaycylinder, J der bei 75° Incidenz mit dem Kupferreflector

n	$\frac{h}{2r}$	$\frac{\lambda}{2l}$			p %
55	2,1	1,077	mit	Faden	1,6
		1,060	ohne		
29	1,0	1,415	mit	Faden	1,4
		1,395	ohne		
13	0,2 [1])	2,42	mit	Faden	3,8
		2,33	ohne		

Durch eine Baumwollisolation, welche etwa ebenso dick ist, als der Draht, wird also die Eigenperiode bei Spulen, welche mindestens so hoch sind wie breit, um etwa $1^1/_2$ Proc. vergrössert, bei kürzeren Spulen um mehr (z. B. um 4 Proc.). Dabei ist vorausgesetzt, dass die isolirten Drahtwindungen sich berühren, oder dass wenigstens ihr Abstand nicht gross ist. — Dies Resultat ist nach § 3 leicht verständlich, da die Isolation eine grössere Dielektricitätsconstante als Luft hat.

5. *Spulen mit inconstanter Ganghöhe.* Auf einen Eichenholzkern von 12,7 cm Durchmesser wurden sechs Windungen von 1 mm dickem, blankem Kupferdraht mit 5 mm constanter Ganghöhe aufgewickelt. Es ergab sich $^1/_2 \lambda = 462$ cm. Wurden die Drahtenden festgehalten, die mittleren Windungen auf 3 mm Ganghöhe zusammengedrängt, während die Ganghöhe der Endwindungen erweitert wurde, so wuchs $^1/_2 \lambda$ auf 554 cm. Wurden dagegen die Endwindungen auf 3 mm Ganghöhe zusammengedrängt, während die Ganghöhe der mittleren Windungen erweitert wurde, so nahm $^1/_2 \lambda$ ab auf 444 cm. *Bei gleicher Spulenhöhe h und Drahtlänge l hat also eine Spule mit verengten Mittelwindungen eine langsamere Schwingungsperiode, eine Spule mit verengten Endwindungen eine schnellere Schwingungsperiode, als eine Spule von constanter Ganghöhe.* Dies Resultat ist leicht verständlich auf Grund der Ueberlegung, dass die Capacität der Spule wesentlich nur von der Spulenhöhe h abhängt, da sie durch die elektrischen Kraftlinien entsteht, welche sich von dem einen Ende der Spule zum anderen Ende aus-

1) Diese Beobachtung bezieht sich auf einen dickeren Ebonitcylinder von 5,70 cm Durchmesser.

Metallbleches und anderen mehr. Bei schiefer Incidenz sind beide oder ist einer von ihnen von genannten Factoren abhängig.

Zwei ihrer Natur nach verschiedene Vorgänge müssen sich hiernach bezüglich des Incidenzwinkels gleich verhalten, indem beide bei senkrechtem Einfall der Kathodenstrahlen sich als in hohem Grade von äusseren Versuchsbedingungen unabhängig erweisen. Uns scheint daher erst der Specialfall dieser allgemeinen Folgerung Bedeutung zu haben, dass bei allen Incidenzwinkeln der eine Vorgang (wir bezeichnen ihn als Reflexion), unabhängig von Politur etc., der andere Vorgang (die Emission), davon abhängig ist. Dann muss dieser letztere für senkrechte Incidenz verschwinden. Dafür sprechen aber schon in hohem Grade die Beobachtungen, welche auf p. 28 in Curven wiedergegeben sind, dass der positive Effect mit wachsendem Incidenzwinkel immer stärker hervortritt, bei senkrechter Incidenz niemals ein positiver Strom beobachtet wird, sondern immer ein negativer Strom, der (vgl. VI.) unter allen Umständen ein constanter Bruchteil der pro Secunde auffallenden Elektricitätsmenge ist, welches auch Entladungspotential, Politur, Intensität des auffallenden Kathodenstromes sein mag.

Der, wie wir meinen, einzig mögliche Schluss [1]) aus den sub I. bis VI. gegebenen Beobachtungen ist also der, dass bei senkrechter Incidenz eine reine Reflexion stattfindet, ohne sich darüber lagernde Emission. Je mehr man die Reflectorfläche gegen das einfallende Bündel neigt, um so mehr tritt eine mit den äusseren Versuchsbedingungen sehr variable secundäre Emission hinzu. Die Emission ist also jedenfalls eine Function des Einfallswinkels. Ob mit einer Aenderung desselben auch die Grösse der Reflexion sich ändert, diese Frage kann aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial gar nicht beantwortet werden. Da die Grösse der Reflexion bei senkrechter Incidenz sich mit Entladungspotential und Intensität der directen Strahlen nicht ändert, andererseits aber (vgl. p. 279) die Versuche mit den wenig intensiven Strahlen hohen Entladungspotentiales

1) Vgl. die „kritischen Bemerkungen" des Hrn. J. Stark zu unserer ersten Mitteilung, sowie unsere Antwort auf dieselben. Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 4. p. 167 u. 212. 1902.

stant bleibt, dagegen h, r, l, g und δ in gleichem Verhältnis wachsen.

Es muss daher sein[1])

$$(A) \qquad {}^1/_2\lambda = lf(n,\ h/2r,\ g/\delta,\ \varepsilon),$$

wobei f eine Function von n, $h/2r$, g/δ und ε ist und auch noch etwas abhängt von Natur und Dicke der Drahtisolation.

Um nun zunächst die Abhängigkeit von n zu prüfen, sind folgende Spulen untersucht worden auf Ebonitvollkern:

$2r$ cm	h cm	δ mm	g mm	n	l	${}^1/_2\lambda$	f	$h/2r$	g/δ	
2,77	0,57	0,4	0,52	12	105	278	2,65	0,206	1,29	dünn isolirt
5,75	1,11	0,4	0,51	23	415	1100	2,65	0,193	1,27	
5,90	1,22	0,9	2,03	7	130	307	2,37	0,207	2,26	dick isolirt
5,75	1,19	0,4	0,99	13	235	569	2,42	0,207	2,47	

Wie nun nachher beschrieben werden wird, hängt $f = {}^1/_2\lambda : l$ bei weitem am stärksten von $h/2r$ ab. Bei der zweiten Beobachtung ist $h/2r$ etwas kleiner, als bei den anderen Beobachtungen. Reducirt man diese zweite Beobachtung auf gleiches Verhältnis $h/2r = 0{,}206$, so würde für f folgen der Wert 2,64. Wie ferner schon aus dieser Tabelle hervorgeht, hängt f etwas von g/δ ab, indem es vom Wert 2,65 auf den Wert 2,40 abnimmt, wenn g/δ von 1,3 auf 2,4 wächst. Diese Abnahme von f ist aber, wie spätere Versuche zeigten, in der Nähe von $g/\delta = 1$ viel bedeutender, als für grössere Werte von g/δ, sodass man, auf gleiche Werte $h/2r$ und gleiche Werte g/δ reducirt, folgendes Resultat erhält:

n	$h/2r$	g/δ	f
12	0,206	1,29	2,65
23	0,206	1,29	2,63
7	0,207	2,26	2,37
13	0,207	2,26	2,43

1) Es ist der Factor ${}^1/_2$ vor λ gesetzt, weil dann bei einem geraden, dünnen Draht in Luft $f = 1$ wird.

bei. Diese Coefficienten sind für eine Anzahl weiterer Me für normale Incidenz durch Vergleichung mit Kupfer besti worden. Dieselben seien zum Schluss hier angegeben:

	Dichtigkeit	Reflexion in Proc.
Pt	21,5	72
Pb	11,3	63
Ag	10,5	59
Bi	9,9	58
Ni	8,9	48
Cu	8,5	45
Messing	8,1	43
Fe	7,7	40
Zn	7,1	40
Al	2,6	25
Mg	1,7	25

Die Zahlen zeigen, dass das Reflexionsvermögen mit Dichte wächst, ohne dass jedoch ein bestimmtes Gesetz zustellen wäre.

Berlin, Physik. Institut der Universität.

(Eingegangen 7. Juli 1902.)

Ebonitkern.

$g/\delta = 2{,}4$ dicke Baumwollisolation[1])				$g/\delta = 1{,}09$ dünne Seidenisolation				p %
$2r$	n	$h/2r$	f	$2r$	n	$h/2r$	f	
	76	5,40	0,741					
	60	4,11	0,788		107	4,11	0,808	2,5
	53	3,63	0,826					
2,8	44	3,01	0,888	2,8	79	3,01	0,924	4,0
bis	37	2,53	0,966	bis				
3,0	30	2,10	1,061	3,0	54	2,10	1,110	4,0
	55	2,10	1,067					
	23	1,61	1,190		42	1,61	1,233	3,6
	29	1,05	1,405		29	1,05	1,521	7,9
					22	0,79	1,75	
					16	0,56	2,04	
	10	0,32	2,11					
5,8	13	0,20	2,38		12	0,20	2,80	16
bis	7	0,20	2,38	5,8				
6,1				bis	11	0,18	2,88	
				6,1	10	0,16	2,99	
					7	0,11	3,28	
					6	0,092	3,47	

Aus dieser Tabelle ist deutlich ersichtlich, wie einerseits bei constantem g/δ die Function f mit wachsendem $h/2r$ abnimmt, und andererseits bei constantem $h/2r$ die Function f mit abnehmendem g/δ wächst, und zwar um so mehr, je kleiner $h/2r$ ist.

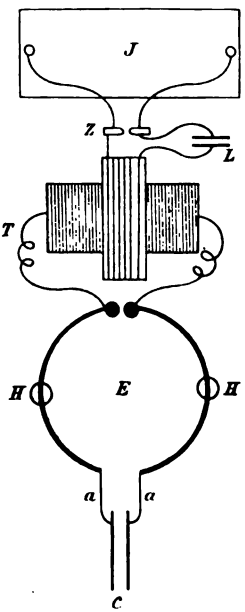
Auf der Taf. I sind die Resultate graphisch dargestellt.

Bei kurzen weiten Spulen hat der Wert von $h/2r$, sowie der Wert von g/δ einen so starken Einfluss, dass man die Spule sehr genau wickeln muss, wenn man den Wert von f auf 1 Proc. genau bestimmen will. Die Tabelle mag daher

1) Die Isolation füllt den Raum zwischen den Drahtwindungen ganz aus.

I. Schwingungsdauer von Drahtspulen.

1. *Die experimentelle Methode* bestand darin, dass die zu untersuchende Spule S inductiv erregt wurde durch die elektrischen Schwingungen eines Erregers E (Fig. 1), der aus zwei halbkreisförmig gebogenen, 3 mm dicken Kupferdrähten bestand, die eine Kreisfläche von 21 cm Durchmesser umspannten. Die Erregerdrähte waren durch zwei dicke Ebonitstützen H mit Einschnitt gehalten. An ihrem einen Ende waren sie nach unten gebogen, sodass sie dort in eine mit Petroleum gefüllte Glasschale tauchten. Dies Ende trug kleine Messingkugeln von $^1/_2$ cm Durchmesser, deren Abstand (etwa $^1/_4$ mm) bequem durch Verschiebung der einen Ebonitstütze H variirt werden konnte. Zwischen den Messingkugeln schlug der Erregungfunke in Petroleum über. Sie waren verbunden mit den Enden der Secundärspule T eines Teslatransformators[1]), der durch ein Inductorium J von 30 cm Schlagweite mit Quecksilberturbinenunterbrecher gespeist wurde. Z ist die Zinkfunkenstrecke zur Wellenerregung in der Primärspule des Teslatransformators, L die Leydener Flasche seines Primärkreises.



$^1/_{10}$ natürl. Grösse.
Fig. 1.

Das andere Ende der Erregerdrähte endete in zwei 9 cm lange, $^1/_2$ mm dünne Kupferdrähte a, a, welche zu einem in Petroleum tauchenden Kreisplattencondensator C führten (Fig. 2).

1) Durch Zwischenschaltung eines Teslatransformators zwischen Inductor und Erregerfunkenstrecke wird die Intensität der elektrischen Wellen sehr gesteigert. Die Abmessungen des Teslatransformators, die ziemlich belanglos sind, wenn er nur genügend kräftig wirkt, waren folgende: Secundärspule 100 Windungen von 1 mm dickem (mit Isolation 2 mm dickem) Kupferdraht auf Holzcylinder von 9 cm Durchmesser und 20 cm Höhe. Primärspule sechs Windungen auf Glascylinder von 16 cm Durchmesser. Die Leydener Flasche L hatte 11,5 cm Durchmesser, 19 cm Höhe der Belegungen, 5 mm Glasdicke.

$h/2r$	Esche	Rothbuche	Weissbuche	Eiche
3,77	4,5 %	3,3 %	—	—
2,00	4,5	8	9 %	9 %
1,00	7,7	—	11,5	12,8
0,32	8,5	—	—	—
0,20	9,7	10	10,7	12,4
0,10	—	6,3	—	—
0,04	—	—	—	12,0

Die Resultate fallen nicht sehr exact aus, weil verschiedene Kerne derselben Holzart doch etwas verschiedene Dielektricitätsconstanten haben werden. Soviel geht aber aus der Tabelle hervor, dass Esche und Rotbuche sich ungefähr gleich verhalten, dass ferner Weissbuche eine grössere Dielektricitätsconstante hat und Eiche die grösste. Bei letzteren beiden Holzarten nimmt ferner p mit abnehmendem $h/2r$ weniger stark zu, als bei ersteren beiden Holzarten, was zu erklären wäre durch die Annahme, dass bei Eiche und Weissbuche die elektrische Isotropie mehr gestört ist, als bei Esche und Rotbuche, d. h. dass die Dielektricitätsconstante in Richtung der Fasern wesentlicher grösser ist, als senkrecht zu den Fasern. Bei einem isotropen Material von grösserer Dielektricitätsconstante als Ebonit muss nämlich p aus dem oben p. 308 genannten Grunde mit abnehmendem $h/2r$ wachsen. Wenn nun aber die Dielektricitätsconstante in Richtung der Spulenaxe wesentlich grösser ist, als senkrecht dagegen, so muss bei grossem $h/2r$ schon durch die verhältnismässig wenigen elektrischen Kraftlinien, welche im Innern parallel der Spulenaxe verlaufen, eine ziemlich starke Erhöhung der elektrischen Capacität der Spule, d. h. Vergrösserung von $^1/_2\lambda$, herbeigeführt werden. Bei kleinerem $h/2r$ verlaufen die inneren elektrischen Kraftlinien der Spule zum Teil schief gegen die Spulenaxe, d. h. in Richtungen kleinerer Dielektricitätsconstante. Daher wird die Zunahme des p mit Abnahme von $h/2r$ um so geringer sein, je mehr die Dielektricitätsconstante des Spulenkernes in Richtung der Axe grösser ist, als in den dazu senkrechten Richtungen.

Durch graphische Ausgleichung habe ich aus der mit-

entspricht der Resonanz[1]) zwischen Drahtspule und Erregerkreis.

Diese Resonanzlage des Condensators C wird durch Verschiebungen des einen Horizontalarmes ermittelt, an dem eine Platte von C befestigt ist. Die Bestimmung ist um so schärfer, je geringer die inductive Erregung (magnetische Koppelung) der Drahtspule durch den Erreger ist, d. h. je höher sie über seiner Ebene liegt, vorausgesetzt, dass schliesslich das Leuchten der Vacuumröhre nicht zu schwach wird. Eine schwache magnetische Koppelung zwischen beiden Systemen ist aber auch schon deshalb notwendig, weil sonst (abgesehen von der Dämpfung der Erregerschwingungen, vgl. Anm. 1 auf p. 296) maximale Erregung der Spule nicht genau im Resonanzfalle eintritt wegen der Rückwirkung der Spule auf den Erregerkreis. Nun war allerdings eine solche Rückwirkung deshalb nicht zu befürchten, weil meist der Durchmesser der Drahtspulen (2—3 cm) viel kleiner war, als der Durchmesser des Erregerkreises (21 cm), sodass die Anzahl magnetischer Kraftlinien, welche Erreger und Spule gemeinsam umschlingen, nur gering war. Immerhin wurde aber doch die Entfernung zwischen Spule und Erreger gross und seine Erregerfunkenstrecke ziemlich klein gewählt, um nur möglichst schwaches, soeben noch gut einstellbares Leuchten der Vacuumröhre zu erzielen. Denn falls sie stärker leuchtet, so hat sie wegen der vergrösserten elektrischen Leitfähigkeit ihres Gasinhaltes eine merkliche Capacität, und wenn diese an das eine Ende der Drahtspule angelegt wird, so verlangsamt sich dadurch ihre Schwingungsdauer im Vergleich zu einer Spule mit zwei freien Enden, allerdings nur wenig.

So ergab sich bei einer Spule von 30 cm Länge und 1,7 cm Durchmesser, die aus 100 Windungen von 1 mm dicken

1) Dies würde nicht streng gelten, wenn die Dämpfung der Erregerschwingungen sehr bedeutend wäre (vgl. M. Wien, Wied. Ann. 61 p. 725. 1896). Sie ist aber so klein, dass sie hier vernachlässigt werden kann. So berechnet sich aus der von mir am Erreger ohne angelegte Endcapacität gefundenen Dämpfung $\gamma = 0{,}15$ (P. Drude, Wied. Ann. 60 p. 17. 1897) $k = 0{,}05\, n$ in der Wien'schen Bezeichnung. Wenn nun auch die Dämpfung bei angelegtem Endcondensator grösser sein kann, würde sie doch erst Einfluss gewinnen ($1/2$ Proc.), wenn sie dreimal grösser wäre, d. h. wenn $\gamma = 0{,}45$ wäre, und das ist sicher nicht der Fall.

Spulen auf Glasröhren (Bechergläsern).

	$w/r = 1/5$		$w/r = 1/9$	$w/r = 1/20$
$h/2r$	5,45	2,0	0,31	0,045
p %	− 3,4	− 0,9	+ 5,6	+ 7,1

Spule auf Pappröhre, $w/r = 1/12$.

$h/2r$	1,8
p %	− 4

Spule auf Eschenholzröhre, $w/r = 0{,}11 = 1/9$.

$h/2r$	0,32
p %	− 4,3

Es ergiebt sich hieraus, wie auch schon in § 3 gesagt wurde, dass durch kleine w/r die Eigenperiode verkleinert wird. Spulen auf Ebonitröhren[1]) bei bestimmtem Wert w/r nähern sich nach der ersten der hier angeführten Beobachtungsreihen in ihrer Eigenperiode um so mehr den geometrisch ähnlich gewickelten Spulen auf Ebonitvollkernen, je kleiner $h/2r$ ist. Dies stimmt auch überein mit der oben p. 308 erwähnten Thatsache, dass der Einfluss eines Holzkernes, den man in die Ebonitröhre schiebt, um so geringer wird, je kleiner $h/2r$ ist.

Für wachsende $h/2r$ müssten bei constantem Werte w/r die Spulen auf Röhre sich mehr und mehr nähern den Spulen ohne festen Kern, und zwar wird dies um so eher eintreten, je kleiner w/r ist und je kleiner die Dielektricitätsconstante des Röhrenmateriales ist.

In der That sehen wir dies an den Röhrenspulen $w/r = 1/20$ Ebonit und Glas) bestätigt. Wie wir im nächsten § sehen werden, ist für eine Spule ohne Kern bei $h/2r = 0{,}3$ der Wert $p = -17$ Proc. Für die Spule auf Ebonitröhre ist bei diesem

1) Die Beobachtungen an den Spulen auf Glasröhren sind nicht so gut untereinander vergleichbar wegen verschiedener Dielektricitätsconstanten der Glassorten.

gespannt (Fig. 3). Ihre Distanz betrug 2,7 cm. Si
nach der Erregerfunkenstrecke zu (Anfang der Lei
leitend verbunden. Nach dem ander
zu waren sie leitend verbunden dur
verschieblichen Metallbügel *B*. Dersell
(im verdunkelten Beobachtungsraume)
Hand so verschoben, dass eine etw
Mitte zwischen *B* und dem Anfang der
über *D* gelegte Vacuumröhre *V* maxim
tete. Dies tritt dann ein, wenn die L
in Resonanz[1]) steht mit den Schwi
des Erregers *E*. Zu jeder Distanz de
des Condensators *C* gehört also eine b
Resonanzlage von *B*. Wegen der sc
magnetischen Koppelung zwischen *E*
sind diese Resonanzlagen sehr sch
$^1/_4$ Proc. bis $^1/_2$ Proc. der Distanz vo
der Leitung *D* bis zum Bügel *B*) zu e
Die halbe Wellenlänge der elektrischen
gung ist gleich der Distanz des Bügel
Anfang der Leitung vermehrt[2]) um di
länge und um einen kleinen Zusatz, d
die Capacität der leuchtenden Vacu
herbeigeführt wird. Letztere war hie
licher, weil ich mich beim Beobachte
Wellen so weit (3 m) von der Vacu
entfernen musste, dass ich sehr sc
Leuchten der Röhre nicht mehr wahrge
hätte. Beide Correctionen kann m
dadurch bestimmen, dass man (bei kürzeren Wellen)
lässt und *B* weiter nach hinten auf eine zweite R

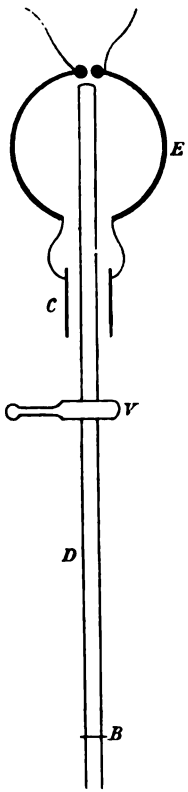


Fig. 8.

1) Die magnetische Koppelung zwischen Erreger *E* und I
ist wegen des grossen Abstandes zwischen *E* und *D* und w
kleinen relativen Abstandes der beiden Drähte *D* so schwach,
Rückwirkung von *D* auf *E* nicht merkbar ist, sodass die Stell
für welche *V* maximal leuchtet, wirklich der Resonanz entspric
wurde dadurch bewiesen, dass diese Lagen von *B* nicht abhi
Veränderung der Distanz zwischen *D* und *E*.

2) Vgl. P. Drude, Wied. Ann. **60**. p. 14. 1897.

lage schiebt. Die Distanz der ersten und zweiten Resonanzlage von B ist genau eine halbe Wellenlänge. So wurde diese Correction als Zusatz von 9 cm erhalten.[1]) Zwar hängt sie etwas von der Wellenlänge selbst ab, indes ist diese Variation so gering, dass sie als innerhalb der Beobachtungsfehler fallend ($^1/_4$ Proc.) vernachlässigt werden konnte. Diese Aichung des Erregers wurde stets unmittelbar vor und nach Beobachtung der Spulen S vorgenommen. Die Aichungsresultate änderten sich merklich nur dann, wenn der Plattencondensator C auseinander genommen und wieder zusammengesetzt wurde. Folgende Tabelle enthält die Resultate. d bedeutet die Distanz der Platten des Condensators in Millimetern ausgedrückt, $^1/_2\,\lambda$ die zugehörige halbe Wellenlänge der Erregerschwingung in Centimetern.

Abhängigkeit der Wellenlänge λ des Erregers von der Distanz d der Condensatorplatten.

d (mm)	3	5	7	9	11	13	15	17	19	22	26	31	39	50
$^1/_2\,\lambda$ (cm)	585	467	408	369	343	324	309	296	287	274	262	251	237	226

Dem absoluten Betrage nach kann d um $^1/_{10}$ mm falsch sein, weil es schwierig ist, den absoluten Betrag von d genau zu messen.[2]) Es kommt aber auf ihn gar nicht an, sondern

1) 3 cm entfallen bei dieser Correction auf die Nähe des Holzmaasstabes (2 cm), über den die Paralleldrähte gespannt waren. Denn wurde diese Distanz von 2 cm auf $6^1/_2$ cm gesteigert, so ergab sich nur 6 cm Zusatzcorrection, anstatt 9 cm. Die Bügelverkürzung bringt daher 3 cm, die Capacität der leuchtenden Vacuumröhre auch 3 cm, die Nähe des Holzmaasstabes 3 cm. Die Zusatzcorrection (9 cm), welche im Folgenden stets angewendet ist, ergiebt die richtige Wellenlänge in freier Luft, weil die Nähe von Holz für die hinteren Teile der Secundärleitung vermieden war.

2) Bis auf $^1/_{10}$ mm sind die absoluten Werte von d etwa richtig. Bei genügend grosser Capacität von C, d. h. genügend kleinem d muss $^1/_2\,\lambda$ proportional zu $\sqrt{C}$, d. h. umgekehrt proportional zu $\sqrt{d}$ sein. Für $d = 3$, 5, 7 mm ergiebt sich $^1/_2\,\lambda \,.\, \sqrt{d}$ zu 1012, 1043, 1078; diese Inconstanz liegt daran, dass die Annäherungsformel $C = r^2/4\,d$, wo r der Radius der Platten des Condensators ist, zu ersetzen ist durch die strengere Formel (vgl. z. B. F. Kohlrausch, Leitfad. d. prakt. Phys. 8. Aufl. p. 409)

$$C = r^2/4\,d + r/4\,\pi\left(\text{lognat}\,\frac{16\,\pi\,r\,(d+\delta)}{d^2} - 1 + \frac{\delta}{d}\,\text{lognat}\,\frac{d+\delta}{\delta}\right),$$

nur darauf, dass ein bestimmtes d, welches bei der Aichung an der Teilung abgelesen wird, die an dem Horizontalarm der einen Platte des Condensators C angebracht ist, genau dieselbe Distanz der Condensatorplatten bei der Messung der Spulen S ergiebt, und das ist der Fall, wenn zwischen Aichung und Beobachtung der Spulen der Condensator C nicht auseinander genommen wird und nur kurze Zeit[1]) zwischen beiden Beobachtungsreihen verstreicht. Wie schon oben gesagt, sind die Condensatorplatten an zwei verticale Ebonithalter e, e an-

wobei δ die Plattendicke bedeutet. Es ist $\delta = 1$ mm, $r = 5$ cm. Dieser Wert ist noch mit $\sqrt{\varepsilon}$ zu multipliciren, falls ε die Dielektricitätsconstante des Petroleums ist. Dieselbe ergab sich zu $\sqrt{\varepsilon} = 1{,}41$, da in diesem Verhältnis die vom Erreger erzeugten Wellen standen, wenn der Condensator C mit Petroleum, bez. mit Luft umgeben war. Berechnet man nach obiger Formel und multiplicirt mit 1,41, so erhält man

d	3	5	7	9	11	13	15	17	19	22	26	31	36
$\frac{1}{2}\lambda/\sqrt{C}$	85,6	85,9	86,5	87,2	88,3	89,4	90,7	90,5	91,7	92,4	93,9	96,1	98

d. h. es ist thatsächlich $\frac{1}{2}\lambda \sim \sqrt{C}$, die Abweichung bei grösseren Werten von d liegt wesentlich daran, dass die Formel für C dann immer mehr zu ungenau ist. Das regelmässige Wachsen der Zahlen $\frac{1}{2}\lambda : \sqrt{C}$ spricht zugleich für die Zuverlässigkeit der Beobachtungen. Legen wir den Wert 85,6 für $d = 3$ mm zu Grunde, so müsste nach der Formel $\lambda = 2\pi\sqrt{L} \cdot C$, wo L die Selbstinduction des Erregerkreises ist, dieser den Wert haben $L = 744$ cm. Nach M. Wien (Wied. Ann. 53. p. 928. 1894) ist nun für einen Draht der Länge l, der Dicke 2ϱ, der eine Kreisfläche vom Radius r umspannt: $L = 2\,l\,(\text{lognat}\ 8\,r/\varrho - 2)$. Hier ist $l = 2.32$ cm zu setzen, da jede Erregerhälfte 32 cm lang war, $2r = 21$ cm, $\varrho = 0{,}15$ cm. Zu diesem Werte von L ist noch die Selbstinduction der beiden $\frac{1}{2}$ mm dicken, 9 cm langen Drähte a zu addiren. Für zwei parallele Drähte der Länge l', der Dicke $2\varrho'$, deren relativer Abstand d' beträgt, ist (vgl. P. Drude, Physik des Aethers, p. 809) $L' = 4\,l'$ lognat d'/ϱ'. Hier ist zu setzen $l' = 9$, $\varrho' = 0{,}025$, $d' = 5$. Daher folgt in Summa $L = 554 + 188 = 742$ cm. Diese genaue Uebereinstimmung mit der aus $\frac{1}{2}\lambda$ und C erhaltenen Zahl von L (744 cm) ist aber insofern etwas zufällig, als die Drähte a nicht genau geführte Paralleldrähte wegen ihrer Verbindung mit den Condensatorplatten sein konnten.

1) Wenn der Condensator C mehrere Tage in Petroleum stehen bleibt, so biegen sich merklich die 7 mm dicken, 15 mm breiten, 12 cm langen Ebonitarme, welche die Platten des Condensators tragen. Innerhalb der Beobachtungszeit zwischen zwei Aichungen (2 Stunden) trat aber solche Biegung nicht merklich ein.

$h/2r$	Werte von f für Spulen													
	auf Ebonitvollkern				ohne Kern			auf Ebonitröhre, $w/r = 1/30$				auf Glas[1])-Rö $w/r = 1/$		
	g/δ				g/δ			g/δ				g/δ		
	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	1,09	1,24	2,4 a)	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	1,09	1,24	2,4 a)
6,0	0,74	0,73	0,72	0,71	0,68$_5$	0,67$_5$	0,66$_5$	0,69	0,68	0,67	0,66	0,70	0,69	0,68
5,5	0,75$_5$	0,74$_5$	0,73$_5$	0,72$_5$	0,70	0,69	0,68	0,70$_5$	0,69$_5$	0,68$_5$	0,67$_5$	0,71	0,70	0,69
5,0	0,77$_5$	0,76$_5$	0,75$_5$	0,74$_5$	0,71$_5$	0,70$_5$	0,69$_5$	0,72	0,71	0,70	0,69	0,73	0,72	0,71
4,5	0,79$_5$	0,78$_5$	0,77$_5$	0,76$_5$	0,73$_5$	0,72$_5$	0,71$_5$	0,74	0,73	0,72	0,71	0,75	0,74	0,73
4,0	0,82$_5$	0,81$_5$	0,80$_5$	0,79	0,76	0,75	0,74	0,76$_5$	0,75$_5$	0,74$_5$	0,73$_5$	0,78	0,77	0,76
3,5	0,87	0,86	0,84$_5$	0,83$_5$	0,79$_5$	0,78$_5$	0,77	0,80	0,79	0,78	0,77	0,82	0,81	0,80
3,0	0,93	0,91	0,89	0,88	0,84$_5$	0,83	0,81	0,85$_5$	0,83$_5$	0,82	0,81	0,87	0,85	0,83
2,8	0,96	0,94	0,91$_5$	0,91	0,87$_5$	0,85$_5$	0,83$_5$	0,88$_5$	0,86$_5$	0,84$_5$	0,83$_5$	0,90	0,88	0,86
2,6	0,99$_5$	0,97	0,94$_5$	0,94	0,90	0,88	0,86	0,91$_5$	0,89	0,86$_5$	0,85$_5$	0,93	0,91	0,89
2,4	1,03	1,00	0,98$_5$	0,97	0,92$_5$	0,90	0,88$_5$	0,94$_5$	0,92	0,90	0,89	0,97	0,94	0,92
2,2	1,07$_5$	1,05	1,03	1,01$_5$	0,96	0,93$_5$	0,92	0,98	0,96	0,94	0,92$_5$	1,01	0,99	0,96
2,0	1,12$_5$	1,10$_5$	1,08	1,06$_5$	0,99$_5$	0,97$_5$	0,96	1,02$_5$	1,00$_5$	0,98$_5$	0,96$_5$	1,06	1,04	1,02
1,8	1,18	1,16$_5$	1,13$_5$	1,12	1,04	1,02	1,00	1,07$_5$	1,05$_5$	1,03$_5$	1,01$_5$	1,11	1,09	1,07
1,6	1,25$_5$	1,23	1,19	1,17$_5$	1,09	1,06$_5$	1,04	1,13$_5$	1,10$_5$	1,08$_5$	1,06$_5$	1,17	1,14	1,12
1,4	1,32$_5$	1,29$_5$	1,25	1,23	1,15	1,12	1,08$_5$	1,21	1,17	1,14	1,12	1,25	1,21	1,18
1,2	1,42$_5$	1,37$_5$	1,33	1,31	1,22$_5$	1,18$_5$	1,15	1,29$_5$	1,25$_5$	1,21$_5$	1,19$_5$	1,34	1,29	1,25
1,0	1,55$_5$	1,48$_5$	1,43$_5$	1,41$_5$	1,33	1,27	1,22$_5$	1,41	1,33	1,28$_5$	1,26$_5$	1,46	1,39	1,34
0,9	1,64	1,56	1,50	1,48	1,39	1,32$_5$	1,27$_5$	1,48	1,40$_5$	1,35$_5$	1,33$_5$	1,54	1,46	1,40
0,8	1,74	1,65	1,59	1,56	1,47	1,39	1,34	1,57	1,48$_5$	1,43$_5$	1,41$_5$	1,64	1,55	1,49
0,7	1,85$_5$	1,73	1,68	1,64	1,56	1,46	1,41	1,67	1,56	1,51	1,48	1,74	1,63	1,57
0,6	1,99	1,84	1,77	1,73	1,67	1,54$_5$	1,48$_5$	1,79	1,65	1,59	1,56	1,87	1,73	1,67
0,5	2,13$_5$	1,95$_5$	1,88	1,83	1,79	1,63$_5$	1,58	1,93	1,76	1,69	1,65	2,03	1,85	1,78
0,4	2,30$_5$	2,10	2,00	1,95	1,92$_5$	1,75$_5$	1,67$_5$	2,08	1,89	1,80	1,75	2,20	2,00	1,90
0,3$_5$	2,39	2,19	2,07	2,01	2,00	1,83	1,73	2,15	1,97	1,87	1,81	2,29	2,10	1,99
0,3	2,50	2,29	2,15	2,08	2,08	1,91	1,79	2,25	2,06	1,94	1,87	2,45	2,24	2,11
0,2$_5$	2,63	2,43	2,25	2,17	2,18	2,02	1,87	2,36	2,18	2,02	1,95	2,63	2,43	2,25
0,2	2,80	2,61	2,38	2,29	2,32	2,16	1,97	2,51	2,34	2,13	2,05	2,88	2,69	2,45
0,1$_5$	3,04	2,80	2,53	2,43	2,52	2,32	2,10	2,74	2,52	2,28	2,19	3,20	2,94	2,66
0,1	3,36	3,10	2,74	2,63	2,79	2,57	2,28	3,11	2,86	2,53	2,43	3,6	3,3	2,9
0,09	3,47	3,19	2,74	2,63	2,88	2,65	2,27	3,23	2,97	2,55	2,45	3,7	3,4$_5$	2,9
0,08	3,53	3,22	2,73	2,62	2,93	2,67	2,26	3,31	3,02	2,56	2,46	3,8	3,5	2,9
0,07	3,57	3,23	2,71	2,60	2,96	2,68	2,25	3,38	3,05	2,56	2,45	3,9	3,5	2,9
0,06	3,62	3,21	2,68	2,57	3,00	2,66	2,23	3,44	3,05	2,55	2,44	3,9$_5$	3,5	2,9
0,05	3,60	3,18	2,64	2,53	2,98	2,64	2,19	3,46	3,05	2,53	2,43	3,9$_5$	3,5	2,9
0,04	3,58	3,14	2,59	2,49	2,97	2,60	2,15	3,47	3,05	2,51	2,42	3,9$_5$	3,4$_5$	2,8

1) Thüringer Glas.

erdet wurden. Bei kleineren Plattendistanzen d waren Aenderungen von $^1/_2\lambda$ durch Erdung der Horizontal kleiner bez. unmerklich. Da bei der Beobachtung der Sp nur ein Horizontalarm geerdet wird und die Distanz d stets kleiner als 3 cm war, so ist daher die dadurch he gebrachte Capacitätsänderung zu vernachlässigen, falls die Genauigkeit der Messungen nicht höher als $^1/_4$ Proc. tr will. — Dagegen waren derartige Capacitätsvermehrungen merkbar, wenn die Ebonithalter e, e (Fig. 2) durch M streifen ersetzt wurden, während e', e' (Fig. 2) aus Ebon stand. So betrug bei $d = 4{,}8$ cm $^1/_2\lambda$ 235 cm bei Iso der Horizontalarme; $^1/_2\lambda = 245{,}5$ bei Erdung eines Horiz armes; $^1/_2\lambda = 275{,}5$ bei Erdung beider Metallarme. waren die verticalen Messinghalter durch Ebonithalter e

Die Resultate der Aichung wurden graphisch in Curve dargestellt, und aus ihr das zu jedem d gehörig entnommen. Fig. 4 ist eine verkleinerte Reproduction Curve. Eine zweite Aichungsmethode des Wellenerrege dem Bereich von $^1/_2\lambda = 6$ m bis $^1/_2\lambda = 12$ m wird weiter (im Abschnitt II) besprochen.

2. *Uebertragung der an kleinen Drahtspulen gewo Resultate auf grosse.* Da die der Eigenschwingung der entsprechende halbe Wellenlänge den Wert $^1/_2\lambda = 6$ m bis nicht überschreiten durfte, je nachdem man sich der oder der zweiten Aichungsmethode des Erregers bedien wurden nur verhältnismässig kleine Drahtspulen untersucht kann die an ihnen gewonnenen Resultate exact auf grössere, geometrisch ähnliche Spulen übertragen, da nach dem B Maxwell'schen Differentialgleichungen des elektromagnet Feldes *die Perioden der Eigenschwingungen geometrisch äh Systeme der Länge entsprechender Strecken proportional is*

3. *Einfluss der Natur des Spulenkernes und der U umgebung auf die Eigenperiode der Spule.* Wickelt man bestimmten Draht in durchaus gleicher geometrischer A nung auf Cylinder von verschiedenem Material, *so wäch Eigenperiode der Spule mit der Dielektricitätsconstante des K kernes*, aber langsamer als proportional zur Quadratwur

1) M. Abraham, Wied. Ann. 66. p. 442. 1898.

er Dielektricitätsconstante. Dies ist leicht verständlich, , die Spulenperiode proportional mit der Quadratwurzel der ielektricitätsconstante der Umgebung zunehmen muss, wenn ie Spule in einem unbegrenzten homogenen Medium liegt. ie elektrische Grundschwingung auf einer Spule erfolgt nun a der Weise, dass in der Mitte ihrer ganzen Drahtlänge die tromstärke ein Maximum der Schwingungsamplitude besitzt, gegen das Potential an den Spulenenden. Diese zeigen aber periodisch positive und negative freie elektrische Ladung. ie zwischen den Spulenden sich ausspannenden elektrischen raftlinien verlaufen vorzugsweise im Aussenraum der Spule, n kleinen Teil aber auch im Innenraum der Spule, und zwar teres um so mehr, je kürzer die Spule im Vergleich zu rem Durchmesser ist. Wird nun die Dielektricitätsconstante Innenraum der Spule erhöht, so muss wegen der im Innenum der Spule verlaufenden elektrischen Kraftlinien die Capatät zwischen den Spulenenden wachsen, daher die Eigenriode der Spule wachsen, wenn die Dielektricitätsconstante s Spulenkernes grösser wird, und zwar dies um so mehr, je irzer die Spule relativ zu ihrem Durchmesser ist. *Spulen auf ohlcylindern isolirender Substanzen haben daher auch kürzere igenperioden, als Spulen auf Vollcylindern*, natürlich um so ehr, je dünner der Hohlcylinder ist.

Wird die Spule anstatt in Luft in ein Bad von isolirender ssigkeit (Petroleum) *getaucht, so wächst daher* (wegen der im ussenraum der Spule verlaufenden elektrischen Kraftlinien) *iederum ihre Eigenperiode.*

Einige Beispiele mögen diese Sätze illustriren:

Aus 1 mm dickem, blanken Kupferdraht wurde eine pule von 15 mm innerem Durchmesser und 26 cm Höhe 100 Windungen hergestellt. Bezeichnet man die Wellenge, welche ihrer elektrischen Eigenschwingung in Luft ntspricht, mit λ ($\lambda = 3 \cdot 10^{10} \cdot T$, falls T die Eigenperiode t), so ergab sich, falls die Spule in Luft lag, $^1/_2 \lambda = 276$ cm. urde aber die Spule in ein mit Petroleum gefülltes lasgefäss von 11 cm Weite eingesenkt, so ergab sich $^1/_2 \lambda = 360$ cm. Das Verhältnis der Wellenlängen $360/276 = 1{,}31$ t noch etwas kleiner, als die Quadratwurzel aus der ielektricitätsconstante $\sqrt{\varepsilon} = 1{,}41$ des Petroleums, weil die

Spule zum Teil (auf 2 cm Länge) noch aus dem Petroleum herausragte. Wurde die Spule dann wieder aus dem Petroleum genommen und auf eine Glasröhre von 15 mm äusserem Durchmesser und 1,2 mm Wandstärke aufgeschoben (ohne dass dabei die Ganghöhe oder Länge der Spule verändert wurde), so ergab sich $^1/_2\,\lambda = 290$. Die geringe Vergrösserung des $^1/_2\,\lambda$ von 276 auf 290 entsteht durch die wenigen elektrischen Kraftlinien der Spule, welche in der Glaswand parallel zur Spulenaxe verlaufen. Wurde nun ins Innere der Glasröhre Petroleum gegossen, so vergrösserte sich die Eigenwellenlänge λ der Spule nicht merklich (weil die Spule sehr lang und die Glaswand ziemlich dick im Vergleich zum Spulendurchmesser ist), wurde dagegen destillirtes Wasser in die Glasröhre eingegossen, so vergrösserte sich $^1/_2\,\lambda$ auf 354 cm. — Nun wurde das Wasser wieder ausgegossen und die leere Glasröhre mit aufgewickelter Spule in der Mitte eines im Lichten 23 cm hohen, 4,7 cm weiten Cylinders aus 3 mm dickem Glase aufgestellt. Es ergab sich $^1/_2\,\lambda = 320$ cm. Die Vergrösserung von 290 cm auf 320 cm entsteht durch die elektrischen Kraftlinien im Aussenraum der Spule, welche teilweise in der Wand des äusseren Glascylinders verlaufen. Wurde nun in diesen Petroleum eingegossen, so vergrösserte sich $^1/_2\,\lambda$ weiter auf $^1/_2\,\lambda = 340$ cm. Wird aber der äussere Glascylinder weiter gewählt (11 cm Durchmesser), so ergiebt Petroleumfüllung $^1/_2\,\lambda = 364$ cm.

Als anderes Beispiel will ich eine Spule wählen, welche kurz im Vergleich zu ihrem Durchmesser ist. Auf einen Ebonitcylinder von 5,9 cm Durchmesser und 2,7 cm Höhe wurde aus isolirtem 1 mm dickem Kupferdrahte, der mit Isolation 2 mm dick war, eine Spule aus 10 Windungen gewickelt[1]); die einzelnen Windungen waren dicht aufeinander geschoben, sodass die Höhe der Spule 2 cm betrug. Die Länge des Kupferdrahtes betrug 192 cm. Eine genau gleich hergestellte Spule derselben Länge wurde auf einem gut trockenen Eichenholzcylinder von denselben Dimensionen gewickelt. Sodann wurden beide Spulenkerne hohl gedreht, sodass die

1) Die Enden der Spule wurden durch kleine Einkerbungen im Ebonitcylinder festgehalten.

$h/2r$	Esche	Rothbuche	Weissbuche	Eiche
3,77	4,5 %	3,3 %	—	—
2,00	4,5	8	9 %	9 %
1,00	7,7	—	11,5	12,8
0,32	8,5	—	—	—
0,20	9,7	10	10,7	12,4
0,10	—	6,3	—	—
0,04	—	—	—	12,0

Die Resultate fallen nicht sehr exact aus, weil verschiedene Kerne derselben Holzart doch etwas verschiedene Dielektricitätsconstanten haben werden. Soviel geht aber aus der Tabelle hervor, dass Esche und Rotbuche sich ungefähr gleich verhalten, dass ferner Weissbuche eine grössere Dielektricitätsconstante hat und Eiche die grösste. Bei letzteren beiden Holzarten nimmt ferner p mit abnehmendem $h/2r$ weniger stark zu, als bei ersteren beiden Holzarten, was zu erklären wäre durch die Annahme, dass bei Eiche und Weissbuche die elektrische Isotropie mehr gestört ist, als bei Esche und Rotbuche, d. h. dass die Dielektricitätsconstante in Richtung der Fasern wesentlicher grösser ist, als senkrecht zu den Fasern. Bei einem isotropen Material von grösserer Dielektricitätsconstante als Ebonit muss nämlich p aus dem oben p. 303 genannten Grunde mit abnehmendem $h/2r$ wachsen. Wenn nun aber die Dielektricitätsconstante in Richtung der Spulenaxe wesentlich grösser ist, als senkrecht dagegen, so muss bei grossem $h/2r$ schon durch die verhältnismässig wenigen elektrischen Kraftlinien, welche im Innern parallel der Spulenaxe verlaufen, eine ziemlich starke Erhöhung der elektrischen Capacität der Spule, d. h. Vergrösserung von $^1/_2\lambda$, herbeigeführt werden. Bei kleinerem $h/2r$ verlaufen die inneren elektrischen Kraftlinien der Spule zum Teil schief gegen die Spulenaxe, d. h. in Richtungen kleinerer Dielektricitätsconstante. Daher wird die Zunahme des p mit Abnahme von $h/2r$ um so geringer sein, je mehr die Dielektricitätsconstante des Spulenkernes in Richtung der Axe grösser ist, als in den dazu senkrechten Richtungen.

Durch graphische Ausgleichung habe ich aus der mit

fundene elektrische Doppelbrechung. Letzterer hat s
am Tannenholz[1]) die beiden elektrischen Brechungsexpo
beobachtet:

$$n_1 = 1{,}75, \quad n_1^2 = 3{,}06 \text{ senkrecht zu den Fasern}$$
$$n_2 = 2{,}15, \quad n_2^2 = 4{,}62 \text{ parallel zu den Fasern.}$$

Genauer[2]) gemessen habe ich die Dielektricitätscon
des Holzes nicht, weil man nach der benutzten Method
Holz in eine Flüssigkeit gleicher Dielektricitätsconstante
einlagern müssen, wobei man nicht sicher die Veränd
beurteilen kann, den die Dielektricitätsconstante des H
durch capillares Einsaugen der Flüssigkeit erfährt. Da
habe ich die Dielektricitätsconstante des Ebonits nach
Art Nullmethode[3]) (durch Einlagern in Benzol-Acetonmischu
bestimmt zu $\varepsilon = 2{,}79$, und zwar ergab sich genau der g
Wert an zwei Ebonitstücken verschiedener Herkunft, d
den Spulenkernen gedient haben, und zwar sowohl in Ric
parallel zur Axe der Ebonitcylinder, als in der dazu
rechten Richtung.

Auch die elektrische Absorption des Holzes in Richt
parallel zur Faser machte sich an den Spulen deutlic
merkbar[4]), indem die Spule auf dem Holzvollcylinder
Erregerkreise mehr (auf 17 cm) genähert werden musst
die Spule auf dem Ebonitvollcylinder (deren Abstand
vom Erregerkreis betrug), um gleich deutliches Anspr
der Vacuumröhre im Resonanzfalle zu erzielen. Selb
Spule auf dem dünnen Holzhohlcylinder wurde vom Er
noch merklich schwächer inductiv erregt, als die Spule
den Ebonitcylindern. *Für die beste Construction der*
transformatoren sind daher Spulenkerne aus Holz zu verm
und am besten gar keine Spulenkerne[5]) *oder Kerne aus*
oder allenfalls auch Glaskerne (oder Röhren) zu verwend

1) l. c. **56.** p. 729. 1895.

2) Roh beurteilt liegen die beiden Dielektricitätsconstant
Eschenholz bei den Werten, die von Mack für Tannenholz angegeb

3) Vgl. H. Starke, Wied. Ann. **60.** p. 629. 1897; K. F. L
Wied. Ann. **66.** p. 402. 1898.

4) Bei sehr langen, dünnen Spulen weniger, als bei kürzeren, w

5) Durch einige schmale Ebonitstangen, oder auch dünne
stangen kann der Spule Halt gegeben werden.

6) Auch Pappröhren absorbiren etwas.

Spulen auf Glasröhren (Bechergläsern).

	$w/r = 1/5$		$w/r = 1/9$	$w/r = 1/1$
$h/2r$	5,45	2,0	0,31	0,045
p %	− 3,4	− 0,9	+ 5,6	+ 7,1

Spule auf Pappröhre, $w/r = 1/12$.

$h/2r$	1,8
p %	− 4

Spule auf Eschenholzröhre, $w/r = 0{,}11 = 1/9$.

$h/2r$	0,32
p %	− 4,8

Es ergiebt sich hieraus, wie auch schon in § 3 wurde, dass durch kleine w/r die Eigenperiode ver wird. Spulen auf Ebonitröhren[1]) bei bestimmtem W nähern sich nach der ersten der hier angeführten Beobac reihen in ihrer Eigenperiode um so mehr den geon ähnlich gewickelten Spulen auf Ebonitvollkernen, je $h/2r$ ist. Dies stimmt auch überein mit der oben p. wähnten Thatsache, dass der Einfluss eines Holzkern man in die Ebonitröhre schiebt, um so geringer wird, je $h/2r$ ist.

Für wachsende $h/2r$ müssten bei constantem We die Spulen auf Röhre sich mehr und mehr nähern den ohne festen Kern, und zwar wird dies um so eher ei je kleiner w/r ist und je kleiner die Dielektricitätsco des Röhrenmateriales ist.

In der That sehen wir dies an den Röhrenspulen v Ebonit und Glas) bestätigt. Wie wir im nächsten werden, ist für eine Spule ohne Kern bei $h/2r = 0{,}3$ $p = -17$ Proc. Für die Spule auf Ebonitröhre ist

1) Die Beobachtungen an den Spulen auf Glasröhren gut untereinander vergleichbar wegen verschiedener Die stanten der Glassorten.

Verringert man die Länge der Spule, indem man auf den Ebonithohlcylinder entweder weniger Windungen oder dieselbe Windungszahl von dünnerem Draht wickelt, so verringert sich der Einfluss der Einfügung des Holzkernes, weil bei einer kurzen Spule die im Innenraum der Spule verlaufenden elektrischen Kraftlinien um so mehr am Spulenmantel, d. h. im Ebonithohlcylinder, verlaufen, je näher sich die Spulenenden kommen, d. h. je kürzer die Spule ist. Folgende Tabelle giebt darüber Aufschluss: Es bedeutet h die Höhe der Spule (d. h. die Distanz der Mitten ihrer Endwindungen, vgl. Fig. 5), $2r$ ihren mittleren Durchmesser (der dadurch gefunden wird, dass $2r\pi . n = l$, falls n die Windungszahl und l die Länge des Spulendrahtes bedeutet), ferner ist λ_1 die Eigenwellenlänge der auf dem Ebonithohlcylinder gewickelten Spule, λ_2 die Eigenwellenlänge nach Einsetzung des Holzkernes.

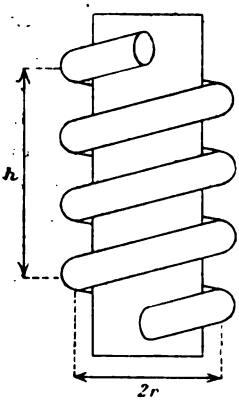


Fig. 5.

Einfluss eines Holzkernes im Ebonithohlcylinder.

h	$\frac{h}{2r}$	λ_1	λ_2	$\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$
2,0 cm	0,32	365	411	1,13
1,2	0,20	567	627	1,10
1,0	0,16	508	549	1,08
0,66	0,11	402	417	1,04
0,55	0,09	360	379	1,05

4. *Einfluss der Drahtisolation auf die Eigenperiode der Spule. Dünne Isolation mit Seide übt keinen Einfluss auf die Eigenperiode der Spule aus, dagegen erhöht dickere Isolation die Eigenperiode um 1—4 Proc., nämlich um so mehr, je kürzer die Spule im Vergleich zu ihrem Durchmesser ist.* Z. B. ergab eine Spule der Höhe $h = 14{,}9$ cm, bei der in $n = 48$ Windungen ein 1 mm dicker, blanker Draht der Länge $l = 461$ cm mit genau constanter Ganghöhe[1]) von 3,17 mm auf einen Holzkern von

1) Zu diesem Zwecke war ein Gewinde in den Holzkern auf der Drehbank, wenig vertieft, eingeschnitten.

kleinste elektrische Capacität besitzt, *so sind Secundärspulen ohne Kern für Teslatransformatoren die besten.* (Es ist nur die Frage, wie man technisch die Spule am besten herstellt, ohne dass sie zu leicht deformirbar ist.)

Die procentische Aenderung p des Coefficienten f in Gleichung (B) p. 313 beim Uebergang von Spulen mit Ebonitkern (f_e) zu geometrisch ähnlichen Spulen ohne Kern (f_0), werde wieder bezeichnet durch

$$p = \frac{f_0 - f_e}{f_e} 100.$$

Es ergab sich (g/δ war entweder 1,09 oder 2,4):

Spulen ohne Kern.

$h/2r$	4,31	2,70	1,68	1,08	0,193
p %	−8,4	−9,1	−12,3	−14,5	−17,1

Dass p bei abnehmendem $h/2r$ beständig kleiner wird, war zu erwarten, da ein Spulenkern die Eigenperiode um so mehr vergrössert, je kleiner $h/2r$ ist.

Trägt man die Werte p graphisch ein, so ergiebt sich folgende Darstellung:

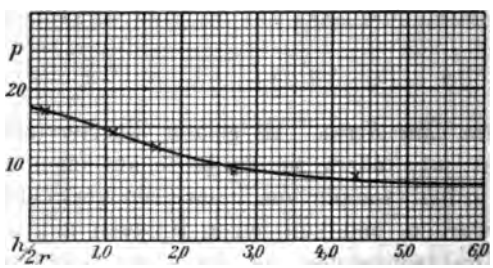


Fig. 6.

Die beobachteten Werte sind durch Kreuze × markirt. Aus dieser Curve ergiebt sich folgende Tabelle zur Berechnung des Coefficienten f_0 bei kernlosen Spulen.

$$f_0 = f_e\left(1 - \frac{p}{100}\right).$$

$h/2r$	0,2	0,4	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	4,8	6,0
p %	17	16,5	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7,5

Diese Spulen waren an Zwirnsfäden frei aufgehängt. *Wenn sie auf Ebonit, Holz oder Glas gestellt wurden, so vergrösserte sich dadurch die Periode*, und zwar

bei $h/2r = 1$ um 5 Proc. bei Ebonitauflage,
um 8 „ „ Holz- oder Glasauflage,
bei $h/2r = 0{,}2$ um 4 „ „ Holzauflage.

Wenn $h/2r$ sehr klein ist, so ist nur dann der in der Tabelle gegebene Wert von p anzuwenden, wenn die Drahtisolation nicht zu dick ist (etwa nicht wesentlicher grösser, als die Drahtdicke), weil sonst die Spule als eine auf Hohlkern gewickelte anzusehen ist, d. h. p kleiner wäre.

10. *Tabellen zur Berechnung der Eigenwellenlänge einer Spule.* Die hier zum bequemen Gebrauch aufgestellten Tabellen sind zunächst durch graphische Interpolation aus den Beobachtungen an Spulen auf Ebonitvollcylindern gewonnen (vgl. p. 314), weil diese exact zu wickeln sind und das Material des Spulenkernes ein definirtes ist. Nach §§ 7, 8 und 9 wurden danach die Werte von f für Holzkerne und Hohlkerne berechnet und umgekehrt bei sehr kleinem $h/2r$ die Beobachtungen an Holz- und Hohlkernen zur Ergänzung der Beobachtungen an Ebonitkernen benutzt. Für Holzkerne wurde auch bei grossen Werten von g/δ beobachtet. Es sind drei Fälle zu unterscheiden:

a) Die Drahtwindungen haben keine Luftzwischenräume. Windungen in Ebonitrillen, oder isolirte Windungen aneinander geschoben.

b) Die Drahtwindungen haben Luftzwischenräume; blanker Draht in nicht vertieften Rillen auf Kern.

c) Drahtwindungen in Holzrillen (ohne Luftzwischenräume).[1])

Für $g/\delta < 1{,}3$ kommt nur der Fall a) in Betracht. Er ist überhaupt der praktisch wichtigere.

Es bedeutet in der Tabelle h die Spulenhöhe, $2r$ den Spulendurchmesser, g die Ganghöhe, δ die Drahtdicke, w die Wanddicke des Hohlkernes.

Die halbe Eigenwellenlänge der Spule ist

$$^1/_2 \lambda = f.l,$$

wobei l die Länge des Spulendrahtes ist.

1) Liegen die Drahtwindungen in Holz, so ist f etwa 2 Proc. grösser, als wenn die Drahtwindungen mit Baumwollisolation aneinander geschoben sind. Der dementsprechende Wert von f ist aus den Tabellen, wo er nicht direct angegeben ist, leicht zu entnehmen, indem die Werte von f in den Columnen a) um 2 Proc. zu vergrössern sind.

stant bleibt, dagegen h, r, l, g und δ in gleichem Verhältnis wachsen.

Es muss daher sein[1])

$$(A) \qquad {}^1/_2\lambda = lf(n,\ h/2r,\ g/\delta,\ \varepsilon),$$

wobei f eine Function von n, $h/2r$, g/δ und ε ist und auch noch etwas abhängt von Natur und Dicke der Drahtisolation.

Um nun zunächst die Abhängigkeit von n zu prüfen, sind folgende Spulen untersucht worden auf Ebonitvollkern:

$2r$ cm	h cm	δ mm	g mm	n	l	${}^1/_2\lambda$	f	$h/2r$	g/δ	
2,77	0,57	0,4	0,52	12	105	278	2,65	0,206	1,29	dünn isolirt
5,75	1,11	0,4	0,51	23	415	1100	2,65	0,193	1,27	
5,90	1,22	0,9	2,03	7	130	307	2,37	0,207	2,26	dick isolirt
5,75	1,19	0,4	0,99	13	235	569	2,42	0,207	2,47	

Wie nun nachher beschrieben werden wird, hängt $f = {}^1/_2\lambda : l$ bei weitem am stärksten von $h/2r$ ab. Bei der zweiten Beobachtung ist $h/2r$ etwas kleiner, als bei den anderen Beobachtungen. Reducirt man diese zweite Beobachtung auf gleiches Verhältnis $h/2r = 0{,}206$, so würde für f folgen der Wert 2,64. Wie ferner schon aus dieser Tabelle hervorgeht, hängt f etwas von g/δ ab, indem es vom Wert 2,65 auf den Wert 2,40 abnimmt, wenn g/δ von 1,3 auf 2,4 wächst. Diese Abnahme von f ist aber, wie spätere Versuche zeigten, in der Nähe von $g/\delta = 1$ viel bedeutender, als für grössere Werte von g/δ, sodass man, auf gleiche Werte $h/2r$ und gleiche Werte g/δ reducirt, folgendes Resultat erhält:

n	$h/2r$	g/δ	f
12	0,206	1,29	2,65
23	0,206	1,29	2,63
7	0,207	2,26	2,37
13	0,207	2,26	2,43

1) Es ist der Factor ${}^1/_2$ vor λ gesetzt, weil dann bei einem geraden, dünnen Draht in Luft $f = 1$ wird.

Die Vergrösserung der Windungszahl n von 12 auf 23 also f um weniger als 1 Proc. verkleinert; die Vergrösserung n von 7 auf 13 hat f um $2^1/_2$ Proc. vergrössert. Die te Beobachtung ist insofern nicht exact vergleichbar mit vorletzten, weil das Isolationsmaterial in beiden Fällen as verschieden war.[1])

Bei grösseren Werten von n ist die Abhängigkeit des f n noch unbedeutender, und bleibt stets unter 1 Proc., wie ende Tabelle lehrt, welche sich auf Spulen mit Holzkern eht. Es wurde in allen drei Fällen derselbe dünn isolirte ht verwendet.

r	h	δ	g	n	l	$^1/_2\lambda$	$h/2r$	$^1/_2\lambda$ reduc.	g/δ
91	8,05	0,4	1,40	58,5	350	302	4,21	302	3,5
30	9,51	0,4	2,30	48,5	350	304	4,14	303	5,8
97	11,57	0,4	3,17	37,5	350	301	3,90	295	8,0

Bei constantem l ist also auch $^1/_2\lambda$ nahezu constant, d. h. bhängig von n. Die Zunahme von g/δ bewirkt nur eine inge Abnahme der auf gleiches $h/2r = 4{,}21$ reducirten ben Wellenlänge ($^1/_2\lambda$ reduc.).

Die Eigenperiode der Spule ist daher von der Anzahl ihrer dungen unabhängig und man kann setzen:

$$^1/_2\lambda = l.f(h/2r,\quad g/\delta,\quad \varepsilon).$$

Folgende Reihe bezieht sich nun auf zwei verschiedene stante Werte g/δ und wechselndes $h/2r$. p bedeutet die centische Zunahme von $f = {}^1/_2\lambda : l$, wenn man bei constantem r von $g/\delta = 2{,}4$ übergeht zu $g/\delta = 1{,}09$.

1) Im letzten Fall waren die Drähte durch einen Baumwollfaden einander isolirt. Wurde derselbe abgewickelt, so ergab sich f bei 13 um $1^1/_2$ Proc. kleiner, als bei $n = 7$.

Spule zum Teil (auf 2 cm Länge) noch aus dem Petroleum herausragte. Wurde die Spule dann wieder aus dem Petroleum genommen und auf eine Glasröhre von 15 mm äusserem Durchmesser und 1,2 mm Wandstärke aufgeschoben (ohne dass dabei die Ganghöhe oder Länge der Spule verändert wurde), so ergab sich $^1/_2 \lambda = 290$. Die geringe Vergrösserung des $^1/_2 \lambda$ von 276 auf 290 entsteht durch die wenigen elektrischen Kraftlinien der Spule, welche in der Glaswand parallel zur Spulenaxe verlaufen. Wurde nun ins Innere der Glasröhre Petroleum gegossen, so vergrösserte sich die Eigenwellenlänge λ der Spule nicht merklich (weil die Spule sehr lang und die Glaswand ziemlich dick im Vergleich zum Spulendurchmesser ist), wurde dagegen destillirtes Wasser in die Glasröhre eingegossen, so vergrösserte sich $^1/_2 \lambda$ auf 354 cm. — Nun wurde das Wasser wieder ausgegossen und die leere Glasröhre mit aufgewickelter Spule in der Mitte eines im Lichten 23 cm hohen, 4,7 cm weiten Cylinders aus 3 mm dickem Glase aufgestellt. Es ergab sich $^1/_2 \lambda = 320$ cm. Die Vergrösserung von 290 cm auf 320 cm entsteht durch die elektrischen Kraftlinien im Aussenraum der Spule, welche teilweise in der Wand des äusseren Glascylinders verlaufen. Wurde nun in diesen Petroleum eingegossen, so vergrösserte sich $^1/_2 \lambda$ weiter auf $^1/_2 \lambda = 340$ cm. Wird aber der äussere Glascylinder weiter gewählt (11 cm Durchmesser), so ergiebt Petroleumfüllung $^1/_2 \lambda = 364$ cm.

Als anderes Beispiel will ich eine Spule wählen, welche kurz im Vergleich zu ihrem Durchmesser ist. Auf einen Ebonitcylinder von 5,9 cm Durchmesser und 2,7 cm Höhe wurde aus isolirtem 1 mm dickem Kupferdrahte, der mit Isolation 2 mm dick war, eine Spule aus 10 Windungen gewickelt[1]); die einzelnen Windungen waren dicht aufeinander geschoben, sodass die Höhe der Spule 2 cm betrug. Die Länge des Kupferdrahtes betrug 192 cm. Eine genau gleich hergestellte Spule derselben Länge wurde auf einem gut trockenen Eichenholzcylinder von denselben Dimensionen gewickelt. Sodann wurden beide Spulenkerne hohl gedreht, sodass die

1) Die Enden der Spule wurden durch kleine Einkerbungen im Ebonitcylinder festgehalten.

pulen auf Hohlcylindern von $1^1/_2$ mm Wandstärke (beim bonit) bez. $3^1/_2$ mm Wandstärke (beim Holz) lagen. Es erben sich folgende Eigenwellenlängen:

	$^1/_2\,\lambda$
Ebonithohlcylinder	365 cm
Holzhohlcylinder	386
Ebonitvollcylinder	406
Holzvollcylinder	440

Hiernach muss Holz eine grössere Dielektricitätsconstante s Ebonit haben. Dies ist nun in der That der Fall, wie h direct constatiren konnte, indem ich $^1/_2$ mm dünne, aus emselben Holz- bez. Ebonitstück geschnittene Platten zwischen ie 3 mm im Durchmesser haltenden Platten eines Condenators brachte[1]), welcher nach der von mir früher beschriebenen lethode[2]) in die Resonanzleitung eines kleinen Blondlot'schen rregers eingeschaltet wurde, welcher elektrische Schwingungen on 73 cm Wellenlänge, in Luft gemessen, erzeugte.

Der Condensator zeigte die grösste Capacität (und deutliche lektrische Absorption) für die senkrecht zu den Fasern geschnittene Holzplatte, geringere Capacität (und keine elektrische bsorption) für die parallel zu den Fasern geschnittenen Holzlatten und die kleinste Capacität für die Ebonitplatte. Die ielektricitätsconstante des Ebonits ist nur wenig kleiner, als e der parallel zu den Fasern geschnittenen Holzplatten, gegen beträchtlich kleiner als die Dielektricitätsconstante r senkrecht zu den Fasern geschnittenen Holzplatte. Die ielektricitätsconstante des Holzes ist also parallel zu den asern am grössten, und auch senkrecht zu den Fasern noch össer, als die Dielektricitätsconstante des Ebonits. Damit ht im Einklang die von Righi[3]) und Mack[4]) am Holz ge-

1) Die Platten hatten folgende Dicken:

Holz, senkrecht zu den Fasern	0,428 mm
Holz, parallel zu den Fasern	0,442
Holz, parallel zu den Fasern	0,475
Ebonitplatte	0,465

passten knapp zwischen die Condensatorplatten.

2) P. Drude, Wied. Ann. **61.** p. 466. 1897.

3) A. Righi, Mem. R. Acc. della Sc. Bologna **4.** p. 487. 1894; ed. Ann. **55.** p. 389. 1895.

4) K. Mack, Wied. Ann. **54.** p. 342. 1895.

ir $h/2r < 0{,}6$ Fehler von 1—2 Proc. enthalten. Für $h/2r > 0{,}6$ alte ich die Werte von f für mindestens auf 1 Proc. richtig, ie auch schon aus dem glatten Verlauf der Curve hervorht, sowie daraus, dass sich bei Wiederholung einer Beobchtung (Neubewickelung der Spule)[1]) Abweichungen unter Proc. ergeben. In der Tafel ist auch noch eine dritte Curve ingezeichnet für $g/\delta = 1{,}27$.

Wie stark f bei kleinem $h/2r$ von g/δ abhängt, geht us folgender Tabelle hervor:

	$h/2r = 0{,}20$				$h/2r = 2{,}10$		
g/δ	1,07	1,09	1,27	2,4	1,08	1,24	2,4 bis 2,8
f	3,00	2,80	2,64	2,38	1,12	1,10	1,06

7. *Spulen auf Holzkernen.* Wie schon oben p. 303 gesagt irde, ist die Eigenwellenlänge einer Spule auf Holzkern grösser i die einer genau gleich gewickelten Spule auf Ebonitkern, d zwar um so mehr, je kleiner $h/2r$ ist. Ausserdem kommt etwas auf die Holzart an; ich habe benutzt gut trockene te) Kerne von Esche, Rotbuche, Weissbuche, Eiche. Die sern liefen der Spulenaxe parallel.

Bezeichnet man das f in Formel (B) für einen Holzkern t f_h, für einen Ebonitkern mit f_e, und nennt man

$$p = \frac{f_h - f_e}{f_e} 100$$

i procentische Zunahme von f beim Uebergang vom Ebonitn zum Holzkern, so ergab sich p unabhängig von g/δ. Die hängigkeit des p von $h/2r$ und von der Natur des Holzes durch folgende Beobachtungsresultate dargestellt:

---

1) Einige der Werte der Tabelle sind Mittelwerte aus zweien solcher onderten Beobachtungen. Die Beobachtung der Wellenlänge ist auf Proc. sicher. Dass f nicht so genau ermittelt worden ist, liegt lediglich an, dass die Spulen nicht genügend exact gewickelt sind, und das Drahtmaterial des Drahtes Einfluss hat.

$h/2r$	Esche	Rothbuche	Weissbuche	Eiche
3,77	4,5 %	3,3 %	—	—
2,00	4,5	8	9 %	9 %
1,00	7,7	—	11,5	12,8
0,32	8,5	—	—	—
0,20	9,7	10	10,7	12,4
0,10	—	6,3	—	—
0,04	—	—	—	12,0

Die Resultate fallen nicht sehr exact aus, weil verschiedene Kerne derselben Holzart doch etwas verschiedene Dielektricitätsconstanten haben werden. Soviel geht aber aus der Tabelle hervor, dass Esche und Rotbuche sich ungefähr gleich verhalten, dass ferner Weissbuche eine grössere Dielektricitätsconstante hat und Eiche die grösste. Bei letzteren beiden Holzarten nimmt ferner p mit abnehmendem $h/2r$ weniger stark zu, als bei ersteren beiden Holzarten, was zu erklären wäre durch die Annahme, dass bei Eiche und Weissbuche die elektrische Isotropie mehr gestört ist, als bei Esche und Rotbuche, d. h. dass die Dielektricitätsconstante in Richtung der Fasern wesentlicher grösser ist, als senkrecht zu den Fasern. Bei einem isotropen Material von grösserer Dielektricitätsconstante als Ebonit muss nämlich p aus dem oben p. 303 genannten Grunde mit abnehmendem $h/2r$ wachsen. Wenn nun aber die Dielektricitätsconstante in Richtung der Spulenaxe wesentlich grösser ist, als senkrecht dagegen, so muss bei grossem $h/2r$ schon durch die verhältnismässig wenigen elektrischen Kraftlinien, welche im Innern parallel der Spulenaxe verlaufen, eine ziemlich starke Erhöhung der elektrischen Capacität der Spule, d. h. Vergrösserung von $^1/_2\lambda$, herbeigeführt werden. Bei kleinerem $h/2r$ verlaufen die inneren elektrischen Kraftlinien der Spule zum Teil schief gegen die Spulenaxe, d. h. in Richtungen kleinerer Dielektricitätsconstante. Daher wird die Zunahme des p mit Abnahme von $h/2r$ um so geringer sein, je mehr die Dielektricitätsconstante des Spulenkernes in Richtung der Axe grösser ist, als in den dazu senkrechten Richtungen.

Durch graphische Ausgleichung habe ich aus der mit-

ten Tabelle folgende Werte für p angenommen, und sie päteren Berechnungen zu Grunde gelegt.

$$p = \frac{f_h - f_e}{f_e} 100 \text{ für Holzarten.}$$

$h/2r$	Esche und Rotbuche	Weissbuche	Eiche
6	3	5	6
5	$3^1/_2$	$5^1/_2$	$6^1/_2$
4	4	$6^1/_2$	$7^1/_2$
3	5	7	8
2	6	$8^1/_2$	$9^1/_2$
1,5	7	$9^1/_2$	11
1	8	$10^1/_2$	12
0,6	$8^1/_2$	11	$12^1/_2$
0,4	9	11	$12^1/_2$
0,2	9	11	$12^1/_2$
0,1	9	11	$12^1/_2$
0,05	9	$10^1/_2$	12

Spulen auf Hohlkernen (*Röhren*). Bei Spulen auf Hohlkommt es ausser auf die Verhältnisse $h/2r$ und g/δ auf das Verhältnis $w:r$, d. h. Wandstärke zu Radius des an. Nennt man wiederum p die procentische Zuvon f beim Uebergang vom Ebonitkern zum Hohlkern, st

$$p = \frac{f_h - f_e}{f_e} 100,$$

iebt sich p unabhängig von g/δ, aber abhängig von nd $w:r$. Folgende Werte von p wurden beobachtet:

Spule auf Ebonitröhre, $w/r = 0{,}05 = {}^1/_{20}$.

0,32	0,20	0,16	0,11	0,09	0,067
−10,0	−10,3	− 9,7	−7,9	−8,4	−4,6

Spule auf Glasröhre, $w/r = 0{,}05 = {}^1/_{20}$.

$h/2r$	5,36	2,00	0,64	0,33
p %	− 6,1	− 6,1	− 6,1	− 4,0

Spulen auf Glasröhren (Bechergläsern).

	$w/r = 1/5$		$w/r = 1/9$	$w/r = 1/50$
$h/2r$	5,45	2,0	0,31	0,045
p %	− 3,4	− 0,9	+ 5,6	+ 7,1

Spule auf Pappröhre, $w/r = 1/12$.

$h/2r$	1,8
p %	− 4

Spule auf Eschenholzröhre, $w/r = 0{,}11 = 1/9$.

$h/2r$	0,32
p %	− 4,8

Es ergiebt sich hieraus, wie auch schon in § 3 gesagt wurde, dass durch kleine w/r die Eigenperiode verkleinert wird. Spulen auf Ebonitröhren[1]) bei bestimmtem Wert w/r nähern sich nach der ersten der hier angeführten Beobachtungsreihen in ihrer Eigenperiode um so mehr den geometrisch ähnlich gewickelten Spulen auf Ebonitvollkernen, je kleiner $h/2r$ ist. Dies stimmt auch überein mit der oben p. 308 erwähnten Thatsache, dass der Einfluss eines Holzkernes, den man in die Ebonitröhre schiebt, um so geringer wird, je kleiner $h/2r$ ist.

Für wachsende $h/2r$ müssten bei constantem Werte w/r die Spulen auf Röhre sich mehr und mehr nähern den Spulen ohne festen Kern, und zwar wird dies um so eher eintreten, je kleiner w/r ist und je kleiner die Dielektricitätsconstante des Röhrenmateriales ist.

In der That sehen wir dies an den Röhrenspulen $w/r = 1/50$ Ebonit und Glas) bestätigt. Wie wir im nächsten § sehen werden, ist für eine Spule ohne Kern bei $h/2r = 0{,}3$ der Wert $p = -17$ Proc. Für die Spule auf Ebonitröhre ist bei diesem

1) Die Beobachtungen an den Spulen auf Glasröhren sind nicht so gut untereinander vergleichbar wegen verschiedener Dielektricitätsconstanten der Glassorten.

Werte $h/2r$ der Wert $p = -10$ Proc., für die Spule auf Glasröhre $p = -4$ Proc.

Bei $h/2r = 5{,}36$ ist für die Spule auf Glasröhre $p = -6{,}1$ Proc. Für eine kernlose Spule ist $p = -7{,}5$ Proc. Für eine Ebonitröhre $w/r = 1/30$ muss daher bei $h/2r = 5{,}36$ p zwischen $-7{,}5$ und $-6{,}1$ Proc. liegen, etwa bei $p = -7$ Proc. Nimmt man an, dass zwischen $h/2r = 5{,}4$ und $h/2r = 0{,}32$ bei der Ebonitröhre sich p nahezu[1]) linear von $p = -7$ Proc. zu $p = -10$ Proc. verändern, so erhält man daher folgende Tabellen für p:

Spulen auf Ebonitröhre, $w/r = 1/30$.

$h/2r$	0,04	0,05	0,06	0,075	0,09	0,105	0,13	0,16
p %	−3	−4	−5	−6	−7	−8	−9	−10

$h/2r$	0,2	0,32	1,0	1,5	2,2	3,2	4,2	6
p %	−10,5	−10	−9,5	−9	−8,5	−8	−7,5	−7

Spulen auf Glasröhre, $w/r = 1/30$.

$h/2r$	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,7—6,0
p %	+10	+9	+8	+7	+5	+3	0	−2	−4	−5	−6

9. *Spulen ohne Kerne.* Es gelang die Herstellung solcher Spulen recht gut, indem sie zunächst auf einen festen Kern gewickelt wurden, sodann von demselben vorsichtig heruntergenommen wurden, und nun durch Bindung mit drei Zwirnsfäden die Drahtwindungen der Spule mit leichtem Druck so aneinander gepresst wurden, dass eine gut cylindrische Spulengestalt wieder erhalten wurde.

Bei Spulen ohne feste (oder flüssige) *Kerne sind die kürzesten Eigenperioden zu erwarten.* Das stellte sich auch in der That heraus. Das Ansprechen der Spule auf Resonanz ist natürlich wegen Fehlens jeglicher Absorption ein tadelloses, da ausserdem die Spule bei dieser Herstellung die möglichst

1) Die Tabelle ist durch graphische Ausgleichung gewonnen. Die Fehler werden 1/2 Proc. nicht überschreiten.

kleinste elektrische Capacität besitzt, *so sind Secundärspulen ohne Kern für Teslatransformatoren die besten.* (Es ist nur die Frage, wie man technisch die Spule am besten herstellt, ohne dass sie zu leicht deformirbar ist.)

Die procentische Aenderung p des Coefficienten f in Gleichung (B) p. 313 beim Uebergang von Spulen mit Ebonitkern (f_e) zu geometrisch ähnlichen Spulen ohne Kern (f_0), werde wieder bezeichnet durch

$$p = \frac{f_0 - f_e}{f_e} 100.$$

Es ergab sich (g/δ war entweder 1,09 oder 2,4):

Spulen ohne Kern.

$h/2r$	4,31	2,70	1,68	1,08	0,193
p %	−8,4	−9,1	−12,3	−14,5	−17,1

Dass p bei abnehmendem $h/2r$ beständig kleiner wird, war zu erwarten, da ein Spulenkern die Eigenperiode um so mehr vergrössert, je kleiner $h/2r$ ist.

Trägt man die Werte p graphisch ein, so ergiebt sich folgende Darstellung:

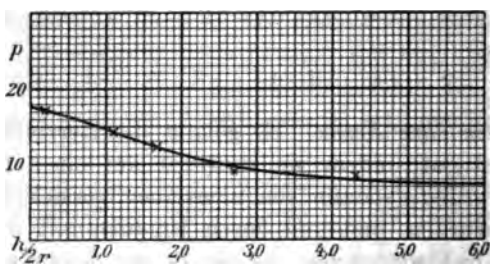


Fig. 6.

Die beobachteten Werte sind durch Kreuze × markirt. Aus dieser Curve ergiebt sich folgende Tabelle zur Berechnung des Coefficienten f_0 bei kernlosen Spulen.

$$f_0 = f_e \left(1 - \frac{p}{100}\right).$$

$h/2r$	0,2	0,4	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	4,3	6,0
p %	17	16,5	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7,5

Diese Spulen waren an Zwirnsfäden frei aufgehängt. *Wenn auf Ebonit, Holz oder Glas gestellt wurden, so vergrösserte dadurch die Periode,* und zwar

bei $h/2r = 1$ um 5 Proc. bei Ebonitauflage,
um 8 „ „ Holz- oder Glasauflage,
bei $h/2r = 0{,}2$ um 4 „ „ Holzauflage.

Wenn $h/2r$ sehr klein ist, so ist nur dann der in der elle gegebene Wert von p anzuwenden, wenn die Drahtion nicht zu dick ist (etwa nicht wesentlicher grösser, die Drahtdicke), weil sonst die Spule als eine auf Hohlı gewickelte anzusehen ist, d. h. p kleiner wäre.

10. *Tabellen zur Berechnung der Eigenwellenlänge einer Spule.* hier zum bequemen Gebrauch aufgestellten Tabellen sind chst durch graphische Interpolation aus den Beobachtungen pulen auf Ebonitvollcylindern gewonnen (vgl. p. 314), weil e exact zu wickeln sind und das Material des Spulenkernes definirtes ist. Nach §§ 7, 8 und 9 wurden danach die te von f für Holzkerne und Hohlkerne berechnet und umhrt bei sehr kleinem $h/2r$ die Beobachtungen an Holz-Hohlkernen zur Ergänzung der Beobachtungen an Ebonitn benutzt. Für Holzkerne wurde auch bei grossen Werten g/δ beobachtet. Es sind drei Fälle zu unterscheiden:

a) Die Drahtwindungen haben keine Luftzwischenräume. dungen in Ebonitrillen, oder isolirte Windungen aneinander hoben.

b) Die Drahtwindungen haben Luftzwischenräume; blanker ht in nicht vertieften Rillen auf Kern.

c) Drahtwindungen in Holzrillen (ohne Luftzwischenräume).[1])

Für $g/\delta < 1{,}3$ kommt nur der Fall a) in Betracht. Er berhaupt der praktisch wichtigere.

Es bedeutet in der Tabelle h die Spulenhöhe, $2r$ den ndurchmesser, g die Ganghöhe, δ die Drahtdicke, w die ddicke des Hohlkernes.

Die halbe Eigenwellenlänge der Spule ist

$$^1/_2\,\lambda = f.l,$$

ei l die Länge des Spulendrahtes ist.

1) Liegen die Drahtwindungen in Holz, so ist f etwa 2 Proc. er, als wenn die Drahtwindungen mit Baumwollisolation aneinander oben sind. Der dementsprechende Wert von f ist aus den Tabellen, er nicht direct angegeben ist, leicht zu entnehmen, indem die Werte f in den Columnen a) um 2 Proc. zu vergrössern sind.

Werte von f für Spulen

$h/2r$	auf Ebonitvollkern				ohne Kern			auf Ebonitröhre, $w/r = 1/20$				auf Glas w/r =		
	g/δ				g/δ			g/δ				$g/$		
	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	1,09	1,24	2,4 a)	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	1,09	1,24	2
6,0	0,74	0,73	0,72	0,71	0,68$_5$	0,67$_5$	0,66$_5$	0,69	0,68	0,67	0,66	0,70	0,69	
5,5	0,75$_5$	0,74$_5$	0,73$_5$	0,72$_5$	0,70	0,69	0,68	0,70$_5$	0,69$_5$	0,68$_5$	0,67$_5$	0,71	0,70	
5,0	0,77$_5$	0,76$_5$	0,75$_5$	0,74$_5$	0,71$_5$	0,70$_5$	0,69$_5$	0,72	0,71	0,70	0,69	0,73	0,72	
4,5	0,79$_5$	0,78$_5$	0,77$_5$	0,76$_5$	0,73$_5$	0,72$_5$	0,71$_5$	0,74	0,73	0,72	0,71	0,75	0,74	
4,0	0,82$_5$	0,81$_5$	0,80$_5$	0,79	0,76	0,75	0,74	0,76$_5$	0,75$_5$	0,74$_5$	0,73$_5$	0,78	0,77	
3,5	0,87	0,86	0,84$_5$	0,83$_5$	0,79$_5$	0,78$_5$	0,77	0,80	0,79	0,78	0,77	0,82	0,81	
3,0	0,93	0,91	0,89	0,88	0,84$_5$	0,83	0,81	0,85$_5$	0,83$_5$	0,82	0,81	0,87	0,85	
2,8	0,96	0,94	0,91$_5$	0,91	0,87$_5$	0,85$_5$	0,83$_5$	0,88$_5$	0,86$_5$	0,84$_5$	0,83$_5$	0,90	0,88	
2,6	0,99$_5$	0,97	0,94$_5$	0,94	0,90	0,88	0,86	0,91$_5$	0,89	0,86$_5$	0,85$_5$	0,93	0,91	
2,4	1,03	1,00	0,98$_5$	0,97	0,92$_5$	0,90	0,88$_5$	0,94$_5$	0,92	0,90	0,89	0,97	0,94	
2,2	1,07$_5$	1,05	1,03	1,01$_5$	0,96	0,93$_5$	0,92	0,98	0,96	0,94	0,92$_5$	1,01	0,99	
2,0	1,12$_5$	1,10$_5$	1,08	1,06$_5$	0,99$_5$	0,97$_5$	0,96	1,02$_5$	1,00$_5$	0,98$_5$	0,96$_5$	1,06	1,04	
1,8	1,18	1,16$_5$	1,13$_5$	1,12	1,04	1,02	1,00	1,07$_5$	1,05$_5$	1,03$_5$	1,01$_5$	1,11	1,09	
1,6	1,25$_5$	1,23	1,19	1,17$_5$	1,09	1,06$_5$	1,04	1,13$_5$	1,10$_5$	1,08$_5$	1,06$_5$	1,17	1,14	
1,4	1,32$_5$	1,29$_5$	1,25	1,23	1,15	1,12	1,08$_5$	1,21	1,17	1,14	1,12	1,25	1,21	
1,2	1,42$_5$	1,37$_5$	1,33	1,31	1,22$_5$	1,18$_5$	1,15	1,29$_5$	1,25$_5$	1,21$_5$	1,19$_5$	1,34	1,29	
1,0	1,55$_5$	1,48$_5$	1,43$_5$	1,41$_5$	1,33	1,27	1,22$_5$	1,41	1,33	1,28$_5$	1,26$_5$	1,46	1,39	
0,9	1,64	1,56	1,50	1,48	1,39	1,32$_5$	1,27$_5$	1,48	1,40$_5$	1,35$_5$	1,33$_5$	1,54	1,46	
0,8	1,74	1,65	1,59	1,56	1,47	1,39	1,34	1,57	1,48$_5$	1,43$_5$	1,41$_5$	1,64	1,55	
0,7	1,85$_5$	1,73	1,68	1,64	1,56	1,46	1,41	1,67	1,56	1,51	1,48	1,74	1,63	
0,6	1,99	1,84	1,77	1,73	1,67	1,54$_5$	1,48$_5$	1,79	1,65	1,59	1,56	1,87	1,73	
0,5	2,13$_5$	1,95$_5$	1,88	1,83	1,79	1,63$_5$	1,58	1,93	1,76	1,69	1,65	2,03	1,85	
0,4	2,30$_5$	2,10	2,00	1,95	1,92$_5$	1,75$_5$	1,67$_5$	2,08	1,89	1,80	1,75	2,20	2,00	
0,3$_5$	2,39	2,19	2,07	2,01	2,00	1,83	1,73	2,15	1,97	1,87	1,81	2,29	2,10	
0,3	2,50	2,29	2,15	2,08	2,08	1,91	1,79	2,25	2,06	1,94	1,87	2,45	2,24	
0,2$_5$	2,63	2,43	2,25	2,17	2,18	2,02	1,87	2,36	2,18	2,02	1,95	2,63	2,43	
0,2	2,80	2,61	2,38	2,29	2,32	2,16	1,97	2,51	2,34	2,13	2,05	2,88	2,69	
0,1$_5$	3,04	2,80	2,53	2,43	2,52	2,32	2,10	2,74	2,52	2,28	2,19	3,20	2,94	
0,1	3,36	3,10	2,74	2,63	2,79	2,57	2,28	3,11	2,86	2,53	2,43	3,6	3,3	
0,09	3,47	3,19	2,74	2,63	2,88	2,65	2,27	3,23	2,97	2,55	2,45	3,7	3,4$_5$	
0,08	3,53	3,22	2,73	2,62	2,93	2,67	2,26	3,31	3,02	2,56	2,46	3,8	3,5	
0,07	3,57	3,23	2,71	2,60	2,96	2,68	2,25	3,38	3,05	2,56	2,45	3,9	3,5	
0,06	3,62	3,21	2,68	2,57	3,00	2,66	2,23	3,44	3,05	2,55	2,44	3,9$_5$	3,5	
0,05	3,60	3,18	2,64	2,53	2,98	2,64	2,19	3,46	3,05	2,53	2,43	3,9$_5$	3,5	
0,04	3,58	3,14	2,59	2,49	2,97	2,60	2,15	3,47	3,05	2,51	2,42	3,9$_5$	3,4$_5$	

1) Thüringer Glas.

Werte von f für Spulen auf Vollkernen

Esche oder Rotbuche				von Weissbuche					von Eiche				
g/δ				g/δ					g/δ				
1,24	2,4 a)	2,4 b)	3,4—5 c)	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	3,4—5 c)	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	3,4—5 c)
0,75	0,74	0,73	0,74	0,78	0,77	0,76	0,75	0,76	0,79	0,77	0,76	0,75	0,76
0,77	0,76	0,75	0,76	0,79	0,78	0,77	0,76	0,77	0,80	0,79	0,78	0,77	0,78
0,79	0,78	0,77	0,78	0,82	0,81	0,80	0,79	0,80	0,83	0,82	0,81	0,80	0,81
0,82	0,81	0,80	0,81	0,85	0,84	0,83	0,82	0,83	0,86	0,84	0,83	0,82	0,83
0,84	0,83	0,82	0,84	0,88	0,87	0,86	0,85	0,86	0,89	0,87	0,86	0,85	0,86
0,89	0,88	0,87	0,89	0,93	0,91	0,90	0,89	0,90	0,94	0,91	0,90	0,89	0,90
0,96	0,93	0,92	0,94	0,99	0,97	0,95	0,94	0,96	1,00	0,98	0,96	0,95	0,97
0,99	0,97	0,96	0,98	1,03	1,00	0,98	0,97	0,99	1,04	1,02	1,00	0,99	1,01
1,02	1,00	0,99	1,01	1,07	1,04	1,02	1,00	1,03	1,08	1,06	1,04	1,02	1,05
1,07	1,05	1,03	1,06	1,11	1,08	1,06	1,04	1,07	1,12	1,10	1,08	1,06	1,09
1,12	1,10	1,08	1,11	1,16	1,13	1,11	1,09	1,12	1,17	1,15	1,13	1,11	1,14
1,18	1,15	1,13	1,16	1,22	1,19	1,17	1,15	1,18	1,23	1,21	1,19	1,17	1,20
1,24	1,21	1,19	1,22	1,29	1,26	1,24	1,22	1,25	1,30	1,28	1,26	1,24	1,27
1,30	1,27	1,25	1,28	1,36	1,33	1,30	1,28	1,31	1,37	1,34	1,32	1,30	1,33
1,38	1,35	1,33	1,36	1,45	1,41	1,37	1,35	1,38	1,47	1,43	1,40	1,37	1,41
1,48	1,43	1,41	1,44	1,57	1,52	1,47	1,45	1,48	1,59	1,53	0,48	1,45	1,50
1,60	1,54	1,52	1,55	1,72	1,65	1,59	1,57	1,60	1,74	1,66	1,60	1,57	1,63
1,69	1,62	1,59	1,63	1,81	1,73	1,66	1,63	1,67	1,83	1,74	1,68	1,64	1,71
1,78	1,72	1,68	1,73	1,92	1,82	1,75	1,71	1,75	1,94	1,83	1,77	1,73	1,80
1,88	1,81	1,77	1,82	2,05	1,92	1,84	1,80	1,84	2,08	1,95	1,88	1,84	1,91
1,99	1,92	1,88	1,93	2,21	2,04	1,96	1,91	1,96	2,24	2,07	1,99	1,95	2,01
2,12	2,04	1,99	2,04	2,37	2,18	2,09	2,04	2,10	2,40	2,19	2,11	2,06	2,12
2,30	2,19	2,13	2,18	2,56	2,35	2,24	2,18	2,23	2,60	2,37	2,26	2,20	2,26
2,39	2,26	2,19	2,25	2,65	2,43	2,31	2,24	2,30	2,69	2,46	2,33	2,26	2,33
2,50	2,34	2,26	2,32	2,78	2,54	2,39	2,31	2,37	2,82	2,59	2,43	2,35	2,42
2,65	2,46	2,37	2,43	2,93	2,68	2,50	2,41	2,47	2,97	2,74	2,54	2,45	2,52
2,82	2,59	2,49	2,55	3,12	2,86	2,64	2,54	2,60	3,16	2,95	2,69	2,59	2,66
3,05	2,76	2,65	2,71	3,38	3,11	2,81	2,70	2,76	3,43	3,15	2,85	2,74	2,80
3,4	3,0	2,8s	2,8s	3,7	3,4s	3,0s	2,9	2,8s	3,8	3,5	3,1	2,9s	2,9
3,5	3,0	2,8s	2,8	3,8s	3,5s	3,0s	2,9s	2,8	3,9	3,6	3,1	2,9s	2,8s
3,5	3,0	2,8s	2,7s	3,9	3,6	3,0s	2,9s	2,7s	3,9s	3,6	3,0s	2,9s	2,8
3,5	2,9s	2,8s	2,7s	3,9s	3,6	3,0	2,9	2,7s	4,0	3,6	3,0s	2,9	2,8
3,5	2,9	2,8	2,7s	4,0	3,5s	2,9s	2,8s	2,7s	4,0s	3,6	3,0	2,9	2,8
3,5	2,9	2,7s	2,7s	4,0	3,5	2,9	2,8	2,7s	4,0s	3,5s	2,9s	2,8s	2,8
3,4s	2,8s	2,7	2,7	3,9s	3,5	2,8s	2,7s	2,7	4,0	3,5	2,9	2,8	2,7s
3,4	2,7s	2,6	2,6	3,9	3,4	2,7s	2,6s	2,6	3,9s	3,4s	2,8	2,7	2,6s

Die Angaben der Tabelle p. 322 sind zuverlässiger, als die der Tabelle p. 323, bei welcher wechselnde Holzbeschaffenheit Fehler verursachen kann. Am zuverlässigsten sind die Angaben von f für Ebonitvollkerne, bei denen für $h/2r > 0{,}3$ die Genauigkeit mindestens 1 Proc., für $h/2r < 0{,}3$ mindestens 2 Proc. beträgt. Für Holzkerne mag bei kleinem $h/2r$ ($h/2r < 0{,}1$) eventuell 5 Proc. Abweichung von den Angaben der Tabelle durch wechselnde Holzbeschaffenheit verursacht werden können, im allgemeinen werden aber auch bei Holzkernen die Abweichungen von den Angaben der Tabelle innerhalb 2 Proc. liegen.

Für Röhren von kleinerer Wandstärke als $w/r = {}^1/_{20}$ liegt f natürlich zwischen den Werten, welche die Tabelle für Röhren $w/r = {}^1/_{20}$ und für kernlose Spulen angiebt.

11. *Angenäherte Theorie der Eigenschwingung einer langen, engen Spule.* Wenn die Stromstärke in der Spule constant wäre, so ist (bei grossem Werte $h/2r$ strenger, bei kleinerem $h/2r$ wenigstens annähernd) die Selbstinduction der Spule

$$L = 4\pi q \frac{n^2}{h}, \tag{1}$$

wenn $q = r^2\pi$ der Spulenquerschnitt ist. Daher wäre

$$L = l^2/h.$$

Dies ist noch mit einem Factor $(2/\pi)$, der kleiner als 1 ist, zu multiplicren, da die Stromstärke in der Mitte der Spule ihren maximalen Wert hat, während sie an den Enden Null ist. Daher ist

$$L = \frac{2\,l^2}{\pi\,h}. \tag{2}$$

Die elektrische Capacität der Spule kann in folgender Weise taxirt werden: Die elektrische Ladung wächst nach den Spulenenden zu. Denken wir uns die Ladung $\pm e$ auf zwei niedrigen Cylindern (deren Höhe aber mehrere Spulenwindungen umfassen kann) an den Enden der Spule liegend, so ist die Distanz dieser Cylinder gleich der Spulenhöhe h, ihr Radius gleich dem Spulenradius r. Wenn wir diese niedrigen Cylinder einfach als unendlich dünne Kreisringe (Kreislinie) vom Radius r ansehen, so ist das Potential leicht berechenbar. Im Centrum der Kreislinie wollen wir ein Lot

senkrecht zur Kreisebene von der Länge a errichten (Fig. 7) und senkrecht zu diesem Lot ein Lot der Länge r'. In dem Endpunkte P dieses Lotes ist nun das Potential, welches von der Kreislinie erzeugt wird, nach Kugelfunctionen entwickelbar in der Form

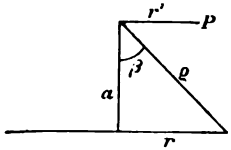


Fig. 7.

$$V = 2\pi e \sum_0^\infty \left(\frac{r'}{\varrho}\right)^n P_0^{(n)} P_\mu^{(n)},$$

wobei e die Ladung der Längeneinheit der Kreislinie ist, und

$$\mu = \cos\beta = \frac{a}{\varrho}, \quad \varrho^2 = a^2 + r^2.$$

Nun sind alle Kugelfunctionen vom Argument Null mit ungerader Ordnungszahl n gleich Null:

$$P_0^{(n)} = 0, \text{ falls } n \text{ ungerade.}$$

Ferner ist

$$P_\mu^{(0)} = 1,$$

$$P_\mu^{(2)} = \tfrac{3}{2}\mu^2 - \tfrac{1}{2},$$

$$P_\mu^{(4)} = \frac{5.7}{2.4}\mu^4 - \frac{3.5}{2.2}\mu^2 + \frac{1.3}{2.4},$$

$$P_\mu^{(6)} = \frac{7.9.11}{2.4.6}\mu^6 - \frac{5.7.9}{2.2.4}\mu^4 + \frac{3.5.7}{2.4.2}\mu^2 - \frac{1.3.5}{2.4.6} \text{ etc.}$$

Fällt der Punkt P in grosse Nähe[1]) der Kreislinie selbst, so ist zu setzen

$$a = 0, \quad r' = r = \varrho, \quad \mu = 0,$$

daher

$$V = 2\pi e\{1 + \tfrac{1}{4} + \tfrac{9}{64} + \ldots\} = 2\pi e \,.\, 2,$$

oder, wenn man die Ladung e der ganzen Kreislinie einführt:

$$e = 2\pi r \,.\, e,$$

$$V = \frac{2e}{r}.$$

---

1) In der Kreislinie selbst würde die Reihe für V divergent, da es eine hypergeometrische Reihe ($\alpha = \beta = 1/2$, $\gamma = 1$, $x = 1$) ist und diese divergirt, vgl. Gauss' Arbeit über die hypergeometrische Reihe § 15. In Wirklichkeit wird natürlich nicht $V = \infty$, da die Ladung nicht auf einer unendlich dünnen Kreislinie liegt. Die endliche Ausdehnung der Ladung denken wir uns dadurch ersetzt, dass P nur in grosse Nähe der Kreislinie kommt. Dann hat die Reihe für V annähernd den Wert $V = 2\pi e \,.\, 2$, strenger $V = 2\pi e \,.\, 1{,}9$.

Zu diesem Anteil des Potentiales kommt bei der Spule noch der Anteil, welcher von der mit $-e$ geladenen Kreislinie im Abstand $a = h$ herrührt. Dieser Anteil ist, da $r' = r$, $a = h$ zu setzen ist:

$$V' = -\frac{e}{r}\sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{1}{(1+h^2/r^2)^n}P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)},$$

wobei

$$\mu^2 = \frac{1}{1+r^2/h^2}.$$

Daher ist das ganze elektrische Potential an dem einen Spulenende

$$V_1 = V + V' = \frac{e}{r}\left\{2 - \sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)}}{(1+h^2/r^2)^n}\right\},$$

am anderen Spulenende ist das Potential

$$V_2 = -V_1.$$

Die Potentialdifferenz der Spulenenden ist daher

$$V_1 - V_2 = 2V_1 = \frac{e}{C},$$

falls C die Capacität der Spule bedeutet. Daher ist

$$C = \frac{r}{2\left\{2 - \sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)}}{(1+h^2/r^2)^n}\right\}}.$$

Die Zahlenfactoren sind nun wegen unserer Annahme, dass die ganze Ladung der Spule auf zwei Kreislinien an ihren Enden concentrirt sein soll, correcturbedürftig. Da sich die Ladungen der Spule nicht auf zwei Kreislinien, sondern auf mehrere Drahtwindungen verteilen, die man ersetzt denken kann durch zwei Kreiscylinder von endlicher Breite, so wird die Capacität etwas grösser sein, wie nach obiger Formel. Wir können daher setzen

$$C = \frac{\alpha r}{2\left\{2 - \sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)}}{(1+h^2/r^2)^n}\right\}}, \tag{3}$$

wobei

$$\alpha > 1.$$

Dieser Zahlenfactor α wird um so grösser als 1 sein, je grösser h/r ist, weil sich dann die Ladungen der Spule auf

um so mehr Drahtwindungen verteilen. Wenn nun also auch der numerische Wert von α nicht sicher bestimmt ist und α noch von h/r als etwas abhängig zu denken ist, so kann man doch setzen:

$$C = r\,\varphi\,(r/h), \tag{4}$$

wobei φ eine Function des Verhältnisses r/h bedeutet.

Nun ist die elektrische Eigenperiode T eines Systems der Selbstinduction L und der Capacität C_m (in elektromagnetischem Maass) durch die Thomson-Kirchhoff'sche Formel bestimmt:

$$T = 2\pi\sqrt{L\,C_m},$$

daher die Eigenwellenlänge λ durch die Formel

$$\lambda = 2\pi\sqrt{L\,C}, \tag{5}$$

falls C die Capacität nach elektrostatischem Maasse bedeutet. Setzen wir die hier berechneten Werte von L und C ein, so entsteht

$$\lambda = 2\pi\sqrt{\frac{2\,l^2}{\pi}\,\frac{r}{h}\,\varphi\,(r/h)} = l\,\chi\,(r/h), \tag{6}$$

d. h. *es entsteht die Formel* (B) *der p. 313, wenn man die Abhängigkeit des λ von g/δ ignorirt.* In der That ist ja bei grossen Werten $h/2\,r$ die Abhängigkeit des f von g/δ gering.

Wenn man die Entwickelung nach Kugelfunctionen nur bis zum zweiten Gliede ($n=1$) treibt, was für $h/r \geqq {}^3/_2$ genügt, so entsteht aus (3) für die Spulencapacität die Formel:

$$C = 2\,\alpha\,r\,\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2}, \tag{7}$$

d. h. nach (2) und (5):

$$\frac{\lambda}{2} = 2\,l\sqrt{\alpha\,\pi\cdot\frac{r}{h}\cdot\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2}}. \tag{8}$$

Es müsste also sein:

$$f = \frac{l}{2\,\lambda} = 2\sqrt{\alpha\,\pi\,\frac{r}{h}\cdot\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2}}. \tag{9}$$

Diese Formel ist im Folgenden mit den Beobachtungen an kernlosen Spulen verglichen für $g/\delta = 1{,}09$.

kleinste elektrische Capacität besitzt, *so sind Secundärspulen ohne Kern für Teslatransformatoren die besten.* (Es ist nur die Frage, wie man technisch die Spule am besten herstellt, ohne dass sie zu leicht deformirbar ist.)

Die procentische Aenderung p des Coefficienten f in Gleichung (B) p. 313 beim Uebergang von Spulen mit Ebonitkern (f_e) zu geometrisch ähnlichen Spulen ohne Kern (f_0), werde wieder bezeichnet durch

$$p = \frac{f_0 - f_e}{f_e} 100.$$

Es ergab sich (g/δ war entweder 1,09 oder 2,4):

Spulen ohne Kern.

$h/2r$	4,31	2,70	1,68	1,08	0,193
p %	−8,4	−9,1	−12,3	−14,5	−17,1

Dass p bei abnehmendem $h/2r$ beständig kleiner wird, war zu erwarten, da ein Spulenkern die Eigenperiode um so mehr vergrössert, je kleiner $h/2r$ ist.

Trägt man die Werte p graphisch ein, so ergiebt sich folgende Darstellung:

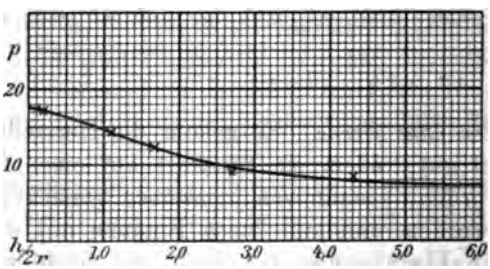


Fig. 6.

Die beobachteten Werte sind durch Kreuze × markirt. Aus dieser Curve ergiebt sich folgende Tabelle zur Berechnung des Coefficienten f_0 bei kernlosen Spulen.

$$f_0 = f_e \left(1 - \frac{p}{100}\right).$$

$h/2r$	0,2	0,4	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	4,3	6,0
p %	17	16,5	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7,5

Diese Spulen waren an Zwirnsfäden frei aufgehängt. *Wenn ie auf Ebonit, Holz oder Glas gestellt wurden, so vergrösserte ich dadurch die Periode*, und zwar

bei $h/2r = 1$ um 5 Proc. bei Ebonitauflage,
um 8 „ „ Holz- oder Glasauflage,
bei $h/2r = 0{,}2$ um 4 „ „ Holzauflage.

Wenn $h/2r$ sehr klein ist, so ist nur dann der in der Tabelle gegebene Wert von p anzuwenden, wenn die Drahtsolation nicht zu dick ist (etwa nicht wesentlicher grösser, ls die Drahtdicke), weil sonst die Spule als eine auf Hohlern gewickelte anzusehen ist, d. h. p kleiner wäre.

10. *Tabellen zur Berechnung der Eigenwellenlänge einer Spule.* Die hier zum bequemen Gebrauch aufgestellten Tabellen sind unächst durch graphische Interpolation aus den Beobachtungen n Spulen auf Ebonitvollcylindern gewonnen (vgl. p. 314), weil iese exact zu wickeln sind und das Material des Spulenkernes in definirtes ist. Nach §§ 7, 8 und 9 wurden danach die Werte von f für Holzkerne und Hohlkerne berechnet und umekehrt bei sehr kleinem $h/2r$ die Beobachtungen an Holznd Hohlkernen zur Ergänzung der Beobachtungen an Eboniternen benutzt. Für Holzkerne wurde auch bei grossen Werten on g/δ beobachtet. Es sind drei Fälle zu unterscheiden:

a) Die Drahtwindungen haben keine Luftzwischenräume. Windungen in Ebonitrillen, oder isolirte Windungen aneinander eschoben.

b) Die Drahtwindungen haben Luftzwischenräume; blanker raht in nicht vertieften Rillen auf Kern.

c) Drahtwindungen in Holzrillen (ohne Luftzwischenräume).[1])

Für $g/\delta < 1{,}3$ kommt nur der Fall a) in Betracht. Er · überhaupt der praktisch wichtigere.

Es bedeutet in der Tabelle h die Spulenhöhe, $2r$ den pulendurchmesser, g die Ganghöhe, δ die Drahtdicke, w die anddicke des Hohlkernes.

Die halbe Eigenwellenlänge der Spule ist

$$^1/_2\,\lambda = f.l,$$

obei l die Länge des Spulendrahtes ist.

1) Liegen die Drahtwindungen in Holz, so ist f etwa 2 Proc. öser, als wenn die Drahtwindungen mit Baumwollisolation aneinander eschoben sind. Der dementsprechende Wert von f ist aus den Tabellen, lls er nicht direct angegeben ist, leicht zu entnehmen, indem die Werte on f in den Columnen a) um 2 Proc. zu vergrössern sind.

Werte von f für Spulen

$h/2r$	auf Ebonitvollkern				ohne Kern			auf Ebonitröhre, $w/r = 1/20$				auf Glas[1])-Rö $w/r = 1/$		
	g/δ				g/δ			g/δ				g/δ		
	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	1,09	1,24	2,4 a)	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	1,09	1,24	2,4a)
6,0	0,74	0,73	0,72	0,71	0,68s	0,67s	0,66s	0,69	0,68	0,67	0,66	0,70	0,69	0,68
5,5	0,75s	0,74s	0,73s	0,72s	0,70	0,69	0,68	0,70s	0,69s	0,68s	0,67s	0,71	0,70	0,69
5,0	0,77s	0,76s	0,75s	0,74s	0,71s	0,70s	0,69s	0,72	0,71	0,70	0,69	0,73	0,72	0,71
4,5	0,79s	0,78s	0,77s	0,76s	0,73s	0,72s	0,71s	0,74	0,73	0,72	0,71	0,75	0,74	0,73
4,0	0,82s	0,81s	0,80s	0,79	0,76	0,75	0,74	0,76s	0,75s	0,74s	0,73s	0,78	0,77	0,76
3,5	0,87	0,86	0,84s	0,83s	0,79s	0,78s	0,77	0,80	0,79	0,78	0,77	0,82	0,81	0,80
3,0	0,93	0,91	0,89	0,88	0,84s	0,83	0,81	0,85s	0,83s	0,82	0,81	0,87	0,85	0,83
2,8	0,96	0,94	0,91s	0,91	0,87s	0,85s	0,83s	0,88s	0,86s	0,84s	0,83s	0,90	0,88	0,86
2,6	0,99s	0,97	0,94s	0,94	0,90	0,88	0,86	0,91s	0,89	0,86s	0,85s	0,93	0,91	0,89
2,4	1,03	1,00	0,98s	0,97	0,92s	0,90	0,88s	0,94s	0,92	0,90	0,89	0,97	0,94	0,92
2,2	1,07s	1,05	1,03	1,01s	0,96	0,93s	0,92	0,98	0,96	0,94	0,92s	1,01	0,99	0,96
2,0	1,12s	1,10s	1,08	1,06s	0,99s	0,97s	0,96	1,02s	1,00s	0,98s	0,96s	1,06	1,04	1,02
1,8	1,18	1,16s	1,13s	1,12	1,04	1,02	1,00	1,07s	1,05s	1,03s	1,01s	1,11	1,09	1,07
1,6	1,25s	1,23	1,19	1,17s	1,09	1,06s	1,04	1,13s	1,10s	1,08s	1,06s	1,17	1,14	1,12
1,4	1,32s	1,29s	1,25	1,23	1,15	1,12	1,08s	1,21	1,17	1,14	1,12	1,25	1,21	1,18
1,2	1,42s	1,37s	1,33	1,31	1,22s	1,18s	1,15	1,29s	1,25s	1,21s	1,19s	1,34	1,29	1,25
1,0	1,55s	1,48s	1,43s	1,41s	1,33	1,27	1,22s	1,41	1,33	1,28s	1,26s	1,46	1,39	1,34
0,9	1,64	1,56	1,50	1,48	1,39	1,32s	1,27s	1,48	1,40s	1,35s	1,33s	1,54	1,46	1,40
0,8	1,74	1,65	1,59	1,56	1,47	1,39	1,34	1,57	1,48s	1,43s	1,41s	1,64	1,55	1,49
0,7	1,85s	1,73	1,68	1,64	1,56	1,46	1,41	1,67	1,56	1,51	1,48	1,74	1,63	1,57
0,6	1,99	1,84	1,77	1,73	1,67	1,54s	1,48s	1,79	1,65	1,59	1,56	1,87	1,73	1,67
0,5	2,13s	1,95s	1,88	1,83	1,79	1,63s	1,58	1,93	1,76	1,69	1,65	2,03	1,85	1,78
0,4	2,30s	2,10	2,00	1,95	1,92s	1,75s	1,67s	2,08	1,89	1,80	1,75	2,20	2,00	1,90
0,3s	2,39	2,19	2,07	2,01	2,00	1,83	1,73	2,15	1,97	1,87	1,81	2,29	2,10	1,99
0,3	2,50	2,29	2,15	2,08	2,08	1,91	1,79	2,25	2,06	1,94	1,87	2,45	2,24	2,11
0,2s	2,63	2,43	2,25	2,17	2,18	2,02	1,87	2,36	2,18	2,02	1,95	2,63	2,43	2,25
0,2	2,80	2,61	2,38	2,29	2,32	2,16	1,97	2,51	2,34	2,13	2,05	2,88	2,69	2,48
0,1s	3,04	2,80	2,53	2,43	2,52	2,32	2,10	2,74	2,52	2,28	2,19	3,20	2,94	2,66
0,1	3,36	3,10	2,74	2,63	2,79	2,57	2,28	3,11	2,86	2,53	2,43	3,6	3,3	2,9
0,09	3,47	3,19	2,74	2,63	2,88	2,65	2,27	3,23	2,97	2,55	2,45	3,7	3,4s	2,9
0,08	3,53	3,22	2,73	2,62	2,93	2,67	2,26	3,31	3,02	2,56	2,46	3,8	3,5	2,9
0,07	3,57	3,23	2,71	2,60	2,96	2,68	2,25	3,38	3,05	2,56	2,45	3,9	3,5	2,9
0,06	3,62	3,21	2,68	2,57	3,00	2,66	2,23	3,44	3,05	2,55	2,44	3,9s	3,5	2,9
0,05	3,60	3,18	2,64	2,53	2,98	2,64	2,19	3,46	3,05	2,53	2,43	3,9s	3,5	2,9
0,04	3,58	3,14	2,59	2,49	2,97	2,60	2,15	3,47	3,05	2,51	2,42	3,9s	3,4s	2,8

1) Thüringer Glas.

Werte von f für Spulen auf Vollkernen

he oder Rotbuche			von Weissbuche					von Eiche				
g/δ			g/δ					g/δ				
2,4 a)	2,4 b)	3,4–5 c)	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	3,4–5 c)	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	3,4–5 c)
0,74	0,73	0,74	0,78	0,77	0,76	0,75	0,76	0,79	0,77	0,76	0,75	0,76
0,76	0,75	0,76	0,79	0,78	0,77	0,76	0,77	0,80	0,79	0,78	0,77	0,78
0,78	0,77	0,78	0,82	0,81	0,80	0,79	0,80	0,83	0,82	0,81	0,80	0,81
0,81	0,80	0,81	0,85	0,84	0,83	0,82	0,83	0,86	0,84	0,83	0,82	0,83
0,83	0,82	0,84	0,88	0,87	0,86	0,85	0,86	0,89	0,87	0,86	0,85	0,86
0,88	0,87	0,89	0,93	0,91	0,90	0,89	0,90	0,94	0,91	0,90	0,89	0,90
0,93	0,92	0,94	0,99	0,97	0,95	0,94	0,96	1,00	0,98	0,96	0,95	0,97
0,97	0,96	0,98	1,03	1,00	0,98	0,97	0,99	1,04	1,02	1,00	0,99	1,01
1,00	0,99	1,01	1,07	1,04	1,02	1,00	1,03	1,08	1,06	1,04	1,02	1,05
1,05	1,03	1,06	1,11	1,08	1,06	1,04	1,07	1,12	1,10	1,08	1,06	1,09
1,10	1,08	1,11	1,16	1,13	1,11	1,09	1,12	1,17	1,15	1,13	1,11	1,14
1,15	1,13	1,16	1,22	1,19	1,17	1,15	1,18	1,23	1,21	1,19	1,17	1,20
1,21	1,19	1,22	1,29	1,26	1,24	1,22	1,25	1,30	1,28	1,26	1,24	1,27
1,27	1,25	1,28	1,36	1,33	1,30	1,28	1,31	1,37	1,34	1,32	1,30	1,33
1,35	1,33	1,36	1,45	1,41	1,37	1,35	1,38	1,47	1,43	1,40	1,37	1,41
1,43	1,41	1,44	1,57	1,52	1,47	1,45	1,48	1,59	1,53	0,48	1,45	1,50
1,54	1,52	1,55	1,72	1,65	1,59	1,57	1,60	1,74	1,66	1,60	1,57	1,63
1,62	1,59	1,63	1,81	1,73	1,66	1,63	1,67	1,83	1,74	1,68	1,64	1,71
1,72	1,68	1,73	1,92	1,82	1,75	1,71	1,75	1,94	1,83	1,77	1,73	1,80
1,81	1,77	1,82	2,05	1,92	1,84	1,80	1,84	2,08	1,95	1,88	1,84	1,91
1,92	1,88	1,93	2,21	2,04	1,96	1,91	1,96	2,24	2,07	1,99	1,95	2,01
2,04	1,99	2,04	2,37	2,18	2,09	2,04	2,10	2,40	2,19	2,11	2,06	2,12
2,19	2,13	2,18	2,56	2,35	2,24	2,18	2,23	2,60	2,37	2,26	2,20	2,26
2,26	2,19	2,25	2,65	2,43	2,31	2,24	2,30	2,69	2,46	2,33	2,26	2,33
2,34	2,26	2,32	2,78	2,54	2,39	2,31	2,37	2,82	2,59	2,43	2,35	2,42
2,46	2,37	2,43	2,93	2,68	2,50	2,41	2,47	2,97	2,74	2,54	2,45	2,52
2,59	2,49	2,55	3,12	2,86	2,64	2,54	2,60	3,16	2,95	2,69	2,59	2,66
2,76	2,65	2,71	3,38	3,11	2,81	2,70	2,76	3,43	3,15	2,85	2,74	2,80
3,0	2,8$_5$	2,8$_5$	3,7	3,4$_5$	3,0$_5$	2,9	2,8$_5$	3,8	3,5	3,1	2,9$_5$	2,9
3,0	2,8$_5$	2,8	3,8$_5$	3,5$_5$	3,0$_5$	2,9$_5$	2,8	3,9	3,6	3,1	2,9$_5$	2,8$_5$
3,0	2,8$_5$	2,7$_5$	3,9	3,6	3,0$_5$	2,9$_5$	2,7$_5$	3,9$_5$	3,6	3,0$_5$	2,9$_5$	2,8
2,9$_5$	2,8$_5$	2,7$_5$	3,9$_5$	3,6	3,0	2,9	2,7$_5$	4,0	3,6	3,0$_5$	2,9	2,8
2,9	2,8	2,7$_5$	4,0	3,5$_5$	2,9$_5$	2,8$_5$	2,7$_5$	4,0$_5$	3,6	3,0	2,9	2,8
2,9	2,7$_5$	2,7$_5$	4,0	3,5	2,9	2,8	2,7$_5$	4,0$_5$	3,5$_5$	2,9$_5$	2,8$_5$	2,8
2,8$_5$	2,7	2,7	3,9$_5$	3,5	2,8$_5$	2,7$_5$	2,7	4,0	3,5	2,9	2,8	2,7$_5$
2,7$_5$	2,6	2,6	3,9	3,4	2,7$_5$	2,6$_5$	2,6	3,9$_5$	3,4$_5$	2,8	2,7	2,6$_5$

Die Angaben der Tabelle p. 322 sind zuverlässiger, als die der Tabelle p. 323, bei welcher wechselnde Holzbeschaffenheit Fehler verursachen kann. Am zuverlässigsten sind die Angaben von f für Ebonitvollkerne, bei denen für $h/2r > 0{,}3$ die Genauigkeit mindestens 1 Proc., für $h/2r < 0{,}3$ mindestens 2 Proc. beträgt. Für Holzkerne mag bei kleinem $h/2r$ ($h/2r < 0{,}1$) eventuell 5 Proc. Abweichung von den Angaben der Tabelle durch wechselnde Holzbeschaffenheit verursacht werden können, im allgemeinen werden aber auch bei Holzkernen die Abweichungen von den Angaben der Tabelle innerhalb 2 Proc. liegen.

Für Röhren von kleinerer Wandstärke als $w/r = 1/20$ liegt f natürlich zwischen den Werten, welche die Tabelle für Röhren $w/r = 1/20$ und für kernlose Spulen angiebt.

11. *Angenäherte Theorie der Eigenschwingung einer langen, engen Spule.* Wenn die Stromstärke in der Spule constant wäre, so ist (bei grossem Werte $h/2r$ strenger, bei kleinerem $h/2r$ wenigstens annähernd) die Selbstinduction der Spule

$$L = 4\pi q \frac{n^2}{h}, \tag{1}$$

wenn $q = r^2\pi$ der Spulenquerschnitt ist. Daher wäre

$$L = l^2/h.$$

Dies ist noch mit einem Factor $(2/\pi)$, der kleiner als 1 ist, zu multiplicren, da die Stromstärke in der Mitte der Spule ihren maximalen Wert hat, während sie an den Enden Null ist. Daher ist

$$L = \frac{2\,l^2}{\pi\,h}. \tag{2}$$

Die elektrische Capacität der Spule kann in folgender Weise taxirt werden: Die elektrische Ladung wächst nach den Spulenenden zu. Denken wir uns die Ladung $\pm e$ auf zwei niedrigen Cylindern (deren Höhe aber mehrere Spulenwindungen umfassen kann) an den Enden der Spule liegend, so ist die Distanz dieser Cylinder gleich der Spulenhöhe h, ihr Radius gleich dem Spulenradius r. Wenn wir diese niedrigen Cylinder einfach als unendlich dünne Kreisringe (Kreislinie) vom Radius r ansehen, so ist das Potential leicht berechenbar. Im Centrum der Kreislinie wollen wir ein Lot

recht zur Kreisebene von der Länge a errichten (Fig. 7) senkrecht zu diesem Lot ein Lot der Länge r'. In dem punkte P dieses Lotes ist nun das ntial, welches von der Kreislinie er- gt wird, nach Kugelfunctionen ent- elbar in der Form

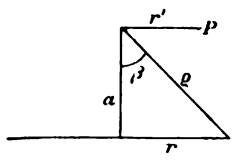


Fig. 7.

$$V = 2\pi e \sum_0^\infty \left(\frac{r'}{\varrho}\right)^n P_0^{(n)} P_\mu^{(n)},$$

ei e die Ladung der Längeneinheit der Kreislinie ist, und

$$\mu = \cos\beta = \frac{a}{\varrho}, \quad \varrho^2 = a^2 + r^2.$$

Nun sind alle Kugelfunctionen vom Argument Null mit erader Ordnungszahl n gleich Null:

$$P_0^{(n)} = 0, \text{ falls } n \text{ ungerade.}$$

Ferner ist

$$P_\mu^{(0)} = 1,$$

$$P_\mu^{(2)} = \tfrac{3}{2}\mu^2 - \tfrac{1}{2},$$

$$P_\mu^{(4)} = \frac{5.7}{2.4}\mu^4 - \frac{3.5}{2.2}\mu^2 + \frac{1.3}{2.4},$$

$$P_\mu^{(6)} = \frac{7.9.11}{2.4.6}\mu^6 - \frac{5.7.9}{2.2.4}\mu^4 + \frac{3.5.7}{2.4.2}\mu^2 - \frac{1.3.5}{2.4.6} \text{ etc.}$$

Fällt der Punkt P in grosse Nähe[1]) der Kreislinie selbst, st zu setzen

$$a = 0, \quad r' = r = \varrho, \quad \mu = 0,$$

r

$$V = 2\pi e\{1 + \tfrac{1}{4} + \tfrac{9}{64} + \ldots\} = 2\pi e \cdot 2,$$

, wenn man die Ladung e der ganzen Kreislinie einführt:

$$e = 2\pi r \cdot \varepsilon,$$

$$V = \frac{2e}{r}.$$

---

1) In der Kreislinie selbst würde die Reihe für V divergent, da es hypergeometrische Reihe ($\alpha = \beta = 1/2$, $\gamma = 1$, $x = 1$) ist und diese girt, vgl. Gauss' Arbeit über die hypergeometrische Reihe § 15. rklichkeit wird natürlich nicht $V = \infty$, da die Ladung nicht auf unendlich dünnen Kreislinie liegt. Die endliche Ausdehnung der ng denken wir uns dadurch ersetzt, dass P nur in grosse Nähe der linie kommt. Dann hat die Reihe für V annähernd den Wert $2\pi e \cdot 2$, strenger $V = 2\pi e \cdot 1{,}9$.

Zu diesem Anteil des Potentiales kommt bei der Spule noch der Anteil, welcher von der mit $-e$ geladenen Kreislinie im Abstand $a = h$ herrührt. Dieser Anteil ist, da $r' = r$, $a = h$ zu setzen ist:

$$V' = -\frac{e}{r}\sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{1}{(1+h^2/r^2)^n}P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)},$$

wobei

$$\mu^2 = \frac{1}{1+r^2/h^2}.$$

Daher ist das ganze elektrische Potential an dem einen Spulenende

$$V_1 = V + V' = \frac{e}{r}\left\{2 - \sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)}}{(1+h^2/r^2)^n}\right\},$$

am anderen Spulenende ist das Potential

$$V_2 = -V_1.$$

Die Potentialdifferenz der Spulenenden ist daher

$$V_1 - V_2 = 2V_1 = \frac{e}{C},$$

falls C die Capacität der Spule bedeutet. Daher ist

$$C = \frac{r}{2\left\{2 - \sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)}}{(1+h^2/r^2)^n}\right\}}.$$

Die Zahlenfactoren sind nun wegen unserer Annahme, dass die ganze Ladung der Spule auf zwei Kreislinien an ihren Enden concentrirt sein soll, correcturbedürftig. Da sich die Ladungen der Spule nicht auf zwei Kreislinien, sondern auf mehrere Drahtwindungen verteilen, die man ersetzt denken kann durch zwei Kreiscylinder von endlicher Breite, so wird die Capacität etwas grösser sein, wie nach obiger Formel. Wir können daher setzen

$$C = \frac{\alpha r}{2\left\{2 - \sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)}}{(1+h^2/r^2)^n}\right\}}, \tag{3}$$

wobei

$$\alpha > 1.$$

Dieser Zahlenfactor α wird um so grösser als 1 sein, je grösser h/r ist, weil sich dann die Ladungen der Spule auf

n so mehr Drahtwindungen verteilen. Wenn nun also auch r numerische Wert von α nicht sicher bestimmt ist und noch von h/r als etwas abhängig zu denken ist, so kann an doch setzen:

)
$$C = r\,\varphi\,(r/h),$$

obei φ eine Function des Verhältnisses r/h bedeutet.

Nun ist die elektrische Eigenperiode T eines Systems der lbstinduction L und der Capacität C_m (in elektromagnechem Maass) durch die Thomson-Kirchhoff'sche Formel stimmt:

$$T = 2\pi\sqrt{L\,C_m},$$

her die Eigenwellenlänge λ durch die Formel

$$\lambda = 2\pi\sqrt{L\,C},$$

ls C die Capacität nach elektrostatischem Maasse bedeutet. tzen wir die hier berechneten Werte von L und C ein, so tsteht

$$\lambda = 2\pi\sqrt{\frac{2\,l^2}{\pi}\,\frac{r}{h}\,\varphi\,(r/h)} = l\,\chi\,(r/h),$$

h. *es entsteht die Formel* (B) *der p. 313, wenn man die Abngigkeit des λ von g/δ ignorirt.* In der That ist ja bei grossen erten $h/2\,r$ die Abhängigkeit des f von g/δ gering.

Wenn man die Entwickelung nach Kugelfunctionen nur is zum zweiten Gliede ($n=1$) treibt, was für $h/r \geqq {}^3/_2$ genügt, entsteht aus (3) für die Spulencapacität die Formel:

7)
$$C = 2\,\alpha\,r\,\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2},$$

d. h. nach (2) und (5):

8)
$$\frac{\lambda}{2} = 2\,l\sqrt{\alpha\,\pi\cdot\frac{r}{h}\cdot\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2}}.$$

Es müsste also sein:

9)
$$f = \frac{l}{2\,\lambda} = 2\sqrt{\alpha\,\pi\,\frac{r}{h}\cdot\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2}}.$$

Diese Formel ist im Folgenden mit den Beobachtungen n kernlosen Spulen verglichen für $g/\delta = 1{,}09$.

Es würden sich folgende Werte für $2\sqrt{\alpha\pi}$ ergeben:

$h/2r$	6	5,5	5	4,5	4	3,5	3	2,8	2,6	2,4	2,2	2
$2\sqrt{\alpha\pi}$	4,76	4,64	4,52	4,42	4,32	4,22	4,17	4,16	4,13	4,10	4,07	4,04

$h/2r$	1,6	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,35
$2\sqrt{\alpha\pi}$	3,98	3,93	3,89	3,88	3,83	3,82	3,82	3,79	3,69	3,56	3,38

Man sieht also, dass α mit wachsendem $h/2r$ etwa nimmt, wie zu erwarten war; innerhalb des Intervalles

$$2{,}2 \geqq h/2r \geqq 1{,}0$$

ist Formel (9) innerhalb einer Genauigkeit von 5 Proc. ei und zwar würde der Mittelwert von α sein:

$$2\sqrt{\alpha\pi} = 3{,}97, \quad \alpha = 1{,}26.$$

Angenähert gelten also die theoretischen Betrachtu — Sie werden noch viel besser bei den Spulen auf Voll- Hohlkernen erfüllt, wie folgende Tabelle lehrt, in welche Werte von $f.\sqrt{h/r}$ bei $g/\delta = 1{,}09$ für Spulen auf verschied Kernen angegeben ist. Für genügend grosse h/r ist ja nac

$$f.\sqrt{h/r} = \sqrt{\alpha\pi}. \tag{10}$$

In der That zeigt sich besonders bei den Spulen Holzkernen das Product $f\sqrt{h/r}$ in grossen Intervallen h/r stant, *sodass die Tabelle gut zur Berechnung des Wertes bei einem beliebigen h/r*, welches auf den Tabellen p. 322 u nicht angeführt ist, *benutzt werden kann.*[1])

12. *Spulen von wenigen Windungen und einfache A*

Wie die Tabellen p. 322 u. 323 lehren, hat f für ei wisses kleines $h/2r$ ($h/2r = 0{,}08$ bis $0{,}05$ je nach g/δ

1) Andererseits kann man die Ausgleichung der Beobachtung sehr zweckmässig durch Ausgleichung der Werte $f\sqrt{h/r}$ vornehmen ist bei Aufstellung der Tabellen p. 322 u. 323 teilweise geschehen

$f.\sqrt{k/r}$ bei $g/\delta = 1{,}09$ für Spulen auf

$k/2r$	Ebonit	kernlos	Ebonitröhre $w/r = 1/20$	Glasröhre $w/r = 1/20$	Esche oder Rotbuche	Weissbuche	Eiche
6,0	2,57	2,38	2,39	2,42	2,65	2,70	2,73
5,5	2,51	2,32	2,33	2,36	2,60	2,64	2,67
5,0	2,45	2,26	2,27	2,30	2,54	2,58	2,61
4,5	2,39	2,20	2,21	2,24s	2,48	2,53	2,56
4,0	2,33s	2,15	2,16	2,20	2,43	2,49	2,51
3,5	2,30	2,10	2,12	2,16	2,41	2,46	2,48
3,0	2,28	2,07s	2,10	2,14	2,39	2,44	2,46
2,8	2,27s	2,06s	2,09	2,13s	2,39	2,44	2,46
2,6	2,27	2,05	2,08	2,13	2,39	2,44	2,46
2,4	2,26	2,03	2,07	2,12s	2,39	2,44	2,46
2,2	2,25s	2,01	2,06	2,12	2,39	2,44	2,46
2,0	2,25	1,99	2,05	2,11s	2,39	2,44	2,46
1,8	2,24	1,97	2,04	2,11	2,39	2,44	2,46
1,6	2,23	1,95	2,03	2,10	2,39	2,44	2,46
1,4	2,22	1,92s	2,02	2,09	2,38	2,43	2,46
1,2	2,21	1,90	2,01	2,08	2,38	2,43	2,46
1,0	2,20	1,88	2,00	2,07	2,38	2,43	2,46
0,9	2,20	1,87	1,99	2,07	2,38	2,43	2,46
0,8	2,20	1,86	1,98s	2,07	2,38	2,43	2,46
0,7	2,19s	1,85	1,98	2,07	2,38	2,43	2,46
0,6	2,18	1,83	1,96	2,05	2,37	2,42	2,45
0,5	2,13s	1,79	1,93	2,03	2,32	2,37	2,40
0,4	2,06	1,72	1,85s	1,97	2,25	2,29	2,32
0,3s	2,00	1,67	1,80	1,92	2,18	2,22	2,25
0,3	1,93s	1,61	1,74	1,90	2,11	2,15	2,18
0,2s	1,86	1,54s	1,67	1,86	2,03	2,07	2,10
0,2	1,77	1,47	1,58s	1,82	1,93	1,97	2,00
0,1s	1,66s	1,38	1,50	1,75	1,82	1,85	1,88
0,1	1,50s	1,25	1,39	1,61	1,64	1,65	1,70
0,09	1,47	1,22	1,37	1,57	1,60	1,63	1,66
0,08	1,41	1,17	1,32	1,52	1,55	1,58	1,60
0,07	1,33s	1,11	1,26s	1,46	1,46	1,48	1,50
0,06	1,25s	1,04	1,19	1,37	1,37	1,38	1,40
0,05	1,13s	0,94	1,09s	1,25	1,25	1,26	1,28
0,04	1,01s	0,84	0,98	1,12	1,11	1,12	1,13
—	—	—	—	—	0,94	0,96	0,97

kleinste elektrische Capacität besitzt, ***so sind Secundärspulen ohne Kern für Teslatransformatoren die besten.*** (Es ist nur die Frage, wie man technisch die Spule am besten herstellt, ohne dass sie zu leicht deformirbar ist.)

Die procentische Aenderung p des Coefficienten f in Gleichung (B) p. 313 beim Uebergang von Spulen mit Ebonitkern (f_e) zu geometrisch ähnlichen Spulen ohne Kern (f_0), werde wieder bezeichnet durch

$$p = \frac{f_0 - f_e}{f_e} 100.$$

Es ergab sich (g/δ war entweder 1,09 oder 2,4):

Spulen ohne Kern.

$h/2r$	4,81	2,70	1,68	1,08	0,193
p %	−8,4	−9,1	−12,3	−14,5	−17,1

Dass p bei abnehmendem $h/2r$ beständig kleiner wird, war zu erwarten, da ein Spulenkern die Eigenperiode um so mehr vergrössert, je kleiner $h/2r$ ist.

Trägt man die Werte p graphisch ein, so ergiebt sich folgende Darstellung:

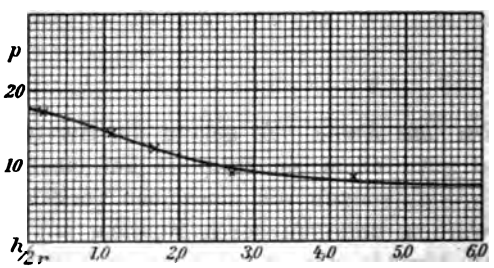


Fig. 6.

Die beobachteten Werte sind durch Kreuze × markirt. Aus dieser Curve ergiebt sich folgende Tabelle zur Berechnung des Coefficienten f_0 bei kernlosen Spulen.

$$f_0 = f_e\left(1 - \frac{p}{100}\right).$$

$h/2r$	0,2	0,4	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	4,3	6,0
p %	17	16,5	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7,5

Diese Spulen waren an Zwirnsfäden frei aufgehängt. *Wenn auf Ebonit, Holz oder Glas gestellt wurden, so vergrösserte dadurch die Periode*, und zwar

bei $h/2r = 1$ um 5 Proc. bei Ebonitauflage,
um 8 „ „ Holz- oder Glasauflage,
bei $h/2r = 0{,}2$ um 4 „ „ Holzauflage.

Wenn $h/2r$ sehr klein ist, so ist nur dann der in der elle gegebene Wert von p anzuwenden, wenn die Drahtation nicht zu dick ist (etwa nicht wesentlicher grösser, die Drahtdicke), weil sonst die Spule als eine auf Hohln gewickelte anzusehen ist, d. h. p kleiner wäre.

10. *Tabellen zur Berechnung der Eigenwellenlänge einer Spule.* hier zum bequemen Gebrauch aufgestellten Tabellen sind chst durch graphische Interpolation aus den Beobachtungen Spulen auf Ebonitvollcylindern gewonnen (vgl. p. 314), weil e exact zu wickeln sind und das Material des Spulenkernes definirtes ist. Nach §§ 7, 8 und 9 wurden danach die rte von f für Holzkerne und Hohlkerne berechnet und umhrt bei sehr kleinem $h/2r$ die Beobachtungen an Holz- Hohlkernen zur Ergänzung der Beobachtungen an Ebonitlen benutzt. Für Holzkerne wurde auch bei grossen Werten g/δ beobachtet. Es sind drei Fälle zu unterscheiden:

a) Die Drahtwindungen haben keine Luftzwischenräume. dungen in Ebonitrillen, oder isolirte Windungen aneinander hoben.

b) Die Drahtwindungen haben Luftzwischenräume; blanker ht in nicht vertieften Rillen auf Kern.

c) Drahtwindungen in Holzrillen (ohne Luftzwischenräume).[1])

Für $g/\delta < 1{,}3$ kommt nur der Fall a) in Betracht. Er überhaupt der praktisch wichtigere.

Es bedeutet in der Tabelle h die Spulenhöhe, $2r$ den lendurchmesser, g die Ganghöhe, δ die Drahtdicke, w die ndicke des Hohlkernes.

Die halbe Eigenwellenlänge der Spule ist

$$^1/_2\,\lambda = f.l,$$

bei l die Länge des Spulendrahtes ist.

1) Liegen die Drahtwindungen in Holz, so ist f etwa 2 Proc. er, als wenn die Drahtwindungen mit Baumwollisolation aneinander hoben sind. Der dementsprechende Wert von f ist aus den Tabellen, s er nicht direct angegeben ist, leicht zu entnehmen, indem die Werte f in den Columnen a) um 2 Proc. zu vergrössern sind.

Werte von f für Spulen

$h/2r$	auf Ebonitvollkern				ohne Kern			auf Ebonitröhre, $w/r = 1/20$				auf Glas[1]-R $w/r = 1$		
	g/δ				g/δ			g/δ				g/δ		
	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	1,09	1,24	2,4 a)	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	1,09	1,24	2,4 a)
6,0	0,74	0,73	0,72	0,71	0,68$_5$	0,67$_5$	0,66$_5$	0,69	0,68	0,67	0,66	0,70	0,69	0,68
5,5	0,75$_5$	0,74$_5$	0,73$_5$	0,72$_5$	0,70	0,69	0,68	0,70$_5$	0,69$_5$	0,68$_5$	0,67$_5$	0,71	0,70	0,69
5,0	0,77$_5$	0,76$_5$	0,75$_5$	0,74$_5$	0,71$_5$	0,70$_5$	0,69$_5$	0,72	0,71	0,70	0,69	0,73	0,72	0,71
4,5	0,79$_5$	0,78$_5$	0,77$_5$	0,76$_5$	0,73$_5$	0,72$_5$	0,71$_5$	0,74	0,73	0,72	0,71	0,75	0,74	0,73
4,0	0,82$_5$	0,81$_5$	0,80$_5$	0,79	0,76	0,75	0,74	0,76$_5$	0,75$_5$	0,74$_5$	0,73$_5$	0,78	0,77	0,76
3,5	0,87	0,86	0,84$_5$	0,83$_5$	0,79$_5$	0,78$_5$	0,77	0,80	0,79	0,78	0,77	0,82	0,81	0,80
3,0	0,93	0,91	0,89	0,88	0,84$_5$	0,83	0,81	0,85$_5$	0,83$_5$	0,82	0,81	0,87	0,85	0,83
2,8	0,96	0,94	0,91$_5$	0,91	0,87$_5$	0,85$_5$	0,83$_5$	0,88$_5$	0,86$_5$	0,84$_5$	0,83$_5$	0,90	0,88	0,86
2,6	0,99$_5$	0,97	0,94$_5$	0,94	0,90	0,88	0,86	0,91$_5$	0,89	0,86$_5$	0,85$_5$	0,93	0,91	0,89
2,4	1,03	1,00	0,98$_5$	0,97	0,92$_5$	0,90	0,88$_5$	0,94$_5$	0,92	0,90	0,89	0,97	0,94	0,92
2,2	1,07$_5$	1,05	1,03	1,01$_5$	0,96	0,93$_5$	0,92	0,98	0,96	0,94	0,92$_5$	1,01	0,99	0,96
2,0	1,12$_5$	1,10$_5$	1,08	1,06$_5$	0,99$_5$	0,97$_5$	0,96	1,02$_5$	1,00$_5$	0,98$_5$	0,96$_5$	1,06	1,04	1,02
1,8	1,18	1,16$_5$	1,13$_5$	1,12	1,04	1,02	1,00	1,07$_5$	1,05$_5$	1,03$_5$	1,01$_5$	1,11	1,09	1,07
1,6	1,25$_5$	1,23	1,19	1,17$_5$	1,09	1,06$_5$	1,04	1,13$_5$	1,10$_5$	1,08$_5$	1,06$_5$	1,17	1,14	1,12
1,4	1,32$_5$	1,29$_5$	1,25	1,23	1,15	1,12	1,08$_5$	1,21	1,17	1,14	1,12	1,25	1,21	1,18
1,2	1,42$_5$	1,37$_5$	1,33	1,31	1,22$_5$	1,18$_5$	1,15	1,29$_5$	1,25$_5$	1,21$_5$	1,19$_5$	1,34	1,29	1,25
1,0	1,55$_5$	1,48$_5$	1,43$_5$	1,41$_5$	1,33	1,27	1,22$_5$	1,41	1,33	1,28$_5$	1,26$_5$	1,46	1,39	1,34
0,9	1,64	1,56	1,50	1,48	1,39	1,32$_5$	1,27$_5$	1,48	1,40$_5$	1,35$_5$	1,33$_5$	1,54	1,46	1,40
0,8	1,74	1,65	1,59	1,56	1,47	1,39	1,34	1,57	1,48$_5$	1,43$_5$	1,41$_5$	1,64	1,55	1,49
0,7	1,85$_5$	1,73	1,68	1,64	1,56	1,46	1,41	1,67	1,56	1,51	1,48	1,74	1,63	1,57
0,6	1,99	1,84	1,77	1,73	1,67	1,54$_5$	1,48$_5$	1,79	1,65	1,59	1,56	1,87	1,73	1,67
0,5	2,13$_5$	1,95$_5$	1,88	1,83	1,79	1,63$_5$	1,58	1,93	1,76	1,69	1,65	2,08	1,85	1,78
0,4	2,30$_5$	2,10	2,00	1,95	1,92$_5$	1,75$_5$	1,67$_5$	2,08	1,89	1,80	1,75	2,20	2,00	1,90
0,3$_5$	2,39	2,19	2,07	2,01	2,00	1,83	1,73	2,15	1,97	1,87	1,81	2,29	2,10	1,99
0,3	2,50	2,29	2,15	2,08	2,08	1,91	1,79	2,25	2,06	1,94	1,87	2,45	2,24	2,11
0,2$_5$	2,63	2,43	2,25	2,17	2,18	2,02	1,87	2,36	2,18	2,02	1,95	2,63	2,43	2,28
0,2	2,80	2,61	2,38	2,29	2,32	2,16	1,97	2,51	2,34	2,13	2,05	2,88	2,69	2,45
0,1$_5$	3,04	2,80	2,53	2,43	2,52	2,32	2,10	2,74	2,52	2,28	2,19	3,20	2,94	2,66
0,1	3,36	3,10	2,74	2,63	2,79	2,57	2,28	3,11	2,86	2,53	2,43	3,6	3,3	2,9
0,09	3,47	3,19	2,74	2,63	2,88	2,65	2,27	3,23	2,97	2,55	2,45	3,7	3,4$_5$	2,9
0,08	3,53	3,22	2,73	2,62	2,93	2,67	2,26	3,31	3,02	2,56	2,46	3,8	3,5	2,9
0,07	3,57	3,23	2,71	2,60	2,96	2,68	2,25	3,38	3,05	2,56	2,45	3,9	3,5	2,9
0,06	3,62	3,21	2,68	2,57	3,00	2,66	2,23	3,44	3,05	2,55	2,44	3,9$_5$	3,5	2,9
0,05	3,60	3,18	2,64	2,53	2,98	2,64	2,19	3,46	3,05	2,53	2,43	3,9$_5$	3,5	2,9
0,04	3,58	3,14	2,59	2,49	2,97	2,60	2,15	3,47	3,05	2,51	2,42	3,9$_5$	3,4$_5$	2,9

1) Thüringer Glas.

Werte von f für Spulen auf Vollkernen

Esche oder Rotbuche				von Weissbuche					von Eiche				
g/δ				g/δ					g/δ				
,24	2,4 a)	2,4 b)	3,4–5 c)	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	3,4–5 c)	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	3,4–5 c)
,75	0,74	0,73	0,74	0,78	0,77	0,76	0,75	0,76	0,79	0,77	0,76	0,75	0,76
,77	0,76	0,75	0,76	0,79	0,78	0,77	0,76	0,77	0,80	0,79	0,78	0,77	0,78
,79	0,78	0,77	0,78	0,82	0,81	0,80	0,79	0,80	0,83	0,82	0,81	0,80	0,81
,82	0,81	0,80	0,81	0,85	0,84	0,83	0,82	0,83	0,86	0,84	0,83	0,82	0,83
,84	0,83	0,82	0,84	0,88	0,87	0,86	0,85	0,86	0,89	0,87	0,86	0,85	0,86
,89	0,88	0,87	0,89	0,93	0,91	0,90	0,89	0,90	0,94	0,91	0,90	0,89	0,90
,96	0,93	0,92	0,94	0,99	0,97	0,95	0,94	0,96	1,00	0,98	0,96	0,95	0,97
,99	0,97	0,96	0,98	1,03	1,00	0,98	0,97	0,99	1,04	1,02	1,00	0,99	1,01
,02	1,00	0,99	1,01	1,07	1,04	1,02	1,00	1,03	1,08	1,06	1,04	1,02	1,05
,07	1,05	1,03	1,06	1,11	1,08	1,06	1,04	1,07	1,12	1,10	1,08	1,06	1,09
,12	1,10	1,08	1,11	1,16	1,13	1,11	1,09	1,12	1,17	1,15	1,13	1,11	1,14
,18	1,15	1,13	1,16	1,22	1,19	1,17	1,15	1,18	1,23	1,21	1,19	1,17	1,20
,24	1,21	1,19	1,22	1,29	1,26	1,24	1,22	1,25	1,30	1,28	1,26	1,24	1,27
,30	1,27	1,25	1,28	1,36	1,33	1,30	1,28	1,31	1,37	1,34	1,32	1,30	1,33
,38	1,35	1,33	1,36	1,45	1,41	1,37	1,35	1,38	1,47	1,43	1,40	1,37	1,41
,48	1,43	1,41	1,44	1,57	1,52	1,47	1,45	1,48	1,59	1,53	0,48	1,45	1,50
,60	1,54	1,52	1,55	1,72	1,65	1,59	1,57	1,60	1,74	1,66	1,60	1,57	1,63
,69	1,62	1,59	1,63	1,81	1 73	1,66	1,63	1,67	1,88	1,74	1,68	1,64	1,71
,78	1,72	1,68	1,73	1,92	1,82	1,75	1,71	1,75	1,94	1,83	1,77	1,73	1,80
,88	1,81	1,77	1,82	2,05	1,92	1,84	1,80	1,84	2,08	1,95	1,88	1,84	1,91
,99	1,92	1,88	1,93	2,21	2,04	1,96	1,91	1,96	2,24	2,07	1,99	1,95	2,01
,12	2,04	1,99	2,04	2,37	2, 8	2,09	2,04	2,10	2,40	2,19	2,11	2,06	2,12
,30	2,19	2,13	2,18	2,56	2,35	2,24	2,18	2,23	2,60	2,37	2,26	2,20	2,26
,39	2,26	2,19	2,25	2,65	2,43	2,31	2,24	2,30	2,69	2,46	2,33	2,26	2,33
,50	2,34	2,26	2,32	2,78	2,54	2,39	2,31	2,37	2,82	2,59	2,43	2,35	2,42
,65	2,46	2,37	2,43	2,93	2,68	2,50	2,41	2,47	2,97	2,74	2,54	2,45	2,52
,82	2,59	2,49	2,55	3,12	2,86	2,64	2,54	2,60	3,16	2,95	2,69	2,59	2,66
,05	2,76	2,65	2,71	3,38	3,11	2,81	2,70	2,76	3,43	3,15	2,85	2,74	2,80
,4	3,0	2,8₅	2,8₅	3,7	3,4₅	3,0₅	2,9	2,8₅	3,8	3,5	3,1	2,9₅	2,9
,5	3,0	2,8₅	2,8	3,8₅	3,5₅	3,0₅	2,9₅	2,8	3,9	3,6	3,1	2,9₅	2,8₅
,5	3,0	2,8₅	2,7₅	3,9	3,6	3,0₅	2,9₅	2,7₅	3,9₅	3,6	3,0₅	2,9₅	2,8
,5	2,9₅	2,8₅	2,7₅	3,9₅	3,6	3,0	2,9	2,7₅	4,0	3,6	3,0₅	2,9	2,8
,5	2,9	2,8	2,7₅	4,0	3,5	2,9₅	2,8₅	2,7₅	4,0₅	3,6	3,0	2,9	2,8
,5	2,9	2,7₅	2,7₅	4,0	3,5	2,9	2,8	2,7₅	4,0₅	3,5₅	2,9₅	2,8₅	2,8
,4₅	2,8₅	2,7	2,7	3,9₅	3,5	2,8₅	2,7₅	2,7	4,0	3,5	2,9	2,8	2,7₅
,4	2,7₅	2,6	2,6	3,9	3,4	2,7₅	2,6₅	2,6	3,9₅	3,4₅	2,8	2,7	2,6₅

Die Angaben der Tabelle p. 322 sind zuverlässiger, als die der Tabelle p. 323, bei welcher wechselnde Holzbeschaffenheit Fehler verursachen kann. Am zuverlässigsten sind die Angaben von f für Ebonitvollkerne, bei denen für $h/2r > 0{,}3$ die Genauigkeit mindestens 1 Proc., für $h/2r < 0{,}3$ mindestens 2 Proc. beträgt. Für Holzkerne mag bei kleinem $h/2r$ ($h/2r < 0{,}1$) eventuell 5 Proc. Abweichung von den Angaben der Tabelle durch wechselnde Holzbeschaffenheit verursacht werden können, im allgemeinen werden aber auch bei Holzkernen die Abweichungen von den Angaben der Tabelle innerhalb 2 Proc. liegen.

Für Röhren von kleinerer Wandstärke als $w/r = {}^1/_{20}$ liegt f natürlich zwischen den Werten, welche die Tabelle für Röhren $w/r = {}^1/_{20}$ und für kernlose Spulen angiebt.

11. *Angenäherte Theorie der Eigenschwingung einer langen, engen Spule.* Wenn die Stromstärke in der Spule constant wäre, so ist (bei grossem Werte $h/2r$ strenger, bei kleinerem $h/2r$ wenigstens annähernd) die Selbstinduction der Spule

$$L = 4\pi q \frac{n^2}{h}, \tag{1}$$

wenn $q = r^2\pi$ der Spulenquerschnitt ist. Daher wäre

$$L = l^2/h.$$

Dies ist noch mit einem Factor $(2/\pi)$, der kleiner als 1 ist, zu multiplicren, da die Stromstärke in der Mitte der Spule ihren maximalen Wert hat, während sie an den Enden Null ist. Daher ist

$$L = \frac{2\,l^2}{\pi\,h}. \tag{2}$$

Die elektrische Capacität der Spule kann in folgender Weise taxirt werden: Die elektrische Ladung wächst nach den Spulenenden zu. Denken wir uns die Ladung $\pm e$ auf zwei niedrigen Cylindern (deren Höhe aber mehrere Spulenwindungen umfassen kann) an den Enden der Spule liegend, so ist die Distanz dieser Cylinder gleich der Spulenhöhe h, ihr Radius gleich dem Spulenradius r. Wenn wir diese niedrigen Cylinder einfach als unendlich dünne Kreisringe (Kreislinie) vom Radius r ansehen, so ist das Potential leicht berechenbar. Im Centrum der Kreislinie wollen wir ein Lot

senkrecht zur Kreisebene von der Länge a errichten (Fig. 7) und senkrecht zu diesem Lot ein Lot der Länge r'. In dem Endpunkte P dieses Lotes ist nun das Potential, welches von der Kreislinie erzeugt wird, nach Kugelfunctionen entwickelbar in der Form

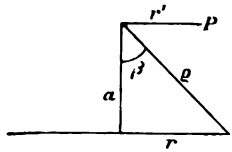


Fig. 7.

$$V = 2\pi e \sum_0^\infty \left(\frac{r'}{\varrho}\right)^n P_0^{(n)} P_\mu^{(n)},$$

wobei e die Ladung der Längeneinheit der Kreislinie ist, und

$$\mu = \cos\beta = \frac{a}{\varrho}, \quad \varrho^2 = a^2 + r^2.$$

Nun sind alle Kugelfunctionen vom Argument Null mit ungerader Ordnungszahl n gleich Null:

$$P_0^{(n)} = 0, \text{ falls } n \text{ ungerade.}$$

Ferner ist

$$P_\mu^{(0)} = 1,$$

$$P_\mu^{(2)} = \tfrac{3}{2}\mu^2 - \tfrac{1}{2},$$

$$P_\mu^{(4)} = \frac{5.7}{2.4}\mu^4 - \frac{3.5}{2.2}\mu^2 + \frac{1.3}{2.4},$$

$$P_\mu^{(6)} = \frac{7.9.11}{2.4.6}\mu^6 - \frac{5.7.9}{2.2.4}\mu^4 + \frac{3.5.7}{2.4.2}\mu^2 - \frac{1.3.5}{2.4.6} \text{ etc.}$$

Fällt der Punkt P in grosse Nähe[1]) der Kreislinie selbst, so ist zu setzen

$$a = 0, \quad r' = r = \varrho, \quad \mu = 0,$$

daher

$$V = 2\pi e\{1 + \tfrac{1}{4} + \tfrac{9}{64} + \ldots\} = 2\pi e \,.\, 2,$$

oder, wenn man die Ladung e der ganzen Kreislinie einführt:

$$e = 2\pi r \,.\, \epsilon,$$

$$V = \frac{2e}{r}.$$

---

1) In der Kreislinie selbst würde die Reihe für V divergent, da es eine hypergeometrische Reihe ($\alpha = \beta = 1/2$, $\gamma = 1$, $x = 1$) ist und diese divergirt, vgl. Gauss' Arbeit über die hypergeometrische Reihe § 15. In Wirklichkeit wird natürlich nicht $V = \infty$, da die Ladung nicht auf einer unendlich dünnen Kreislinie liegt. Die endliche Ausdehnung der Ladung denken wir uns dadurch ersetzt, dass P nur in grosse Nähe der Kreislinie kommt. Dann hat die Reihe für V annähernd den Wert $V = 2\pi e \,.\, 2$, strenger $V = 2\pi e \,.\, 1{,}9$.

Zu diesem Anteil des Potentiales kommt bei der Spule noch der Anteil, welcher von der mit $-e$ geladenen Kreislinie im Abstand $a = h$ herrührt. Dieser Anteil ist, da $r' = r$, $a = h$ zu setzen ist:

$$V' = -\frac{e}{r}\sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{1}{(1+h^2/r^2)^n}P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)},$$

wobei

$$\mu^2 = \frac{1}{1+r^2/h^2}.$$

Daher ist das ganze elektrische Potential an dem einen Spulenende

$$V_1 = V + V' = \frac{e}{r}\left\{2 - \sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)}}{(1+h^2/r^2)^n}\right\},$$

am anderen Spulenende ist das Potential

$$V_2 = -V_1.$$

Die Potentialdifferenz der Spulenenden ist daher

$$V_1 - V_2 = 2V_1 = \frac{e}{C},$$

falls C die Capacität der Spule bedeutet. Daher ist

$$C = \frac{r}{2\left\{2 - \sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)}}{(1+h^2/r^2)^n}\right\}}.$$

Die Zahlenfactoren sind nun wegen unserer Annahme, dass die ganze Ladung der Spule auf zwei Kreislinien an ihren Enden concentrirt sein soll, correcturbedürftig. Da sich die Ladungen der Spule nicht auf zwei Kreislinien, sondern auf mehrere Drahtwindungen verteilen, die man ersetzt denken kann durch zwei Kreiscylinder von endlicher Breite, so wird die Capacität etwas grösser sein, wie nach obiger Formel. Wir können daher setzen

(3) $$C = \frac{\alpha r}{2\left\{2 - \sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)}}{(1+h^2/r^2)^n}\right\}},$$

wobei

$$\alpha > 1.$$

Dieser Zahlenfactor α wird um so grösser als 1 sein, je grösser h/r ist, weil sich dann die Ladungen der Spule auf

n so mehr Drahtwindungen verteilen. Wenn nun also auch ir numerische Wert von α nicht sicher bestimmt ist und noch von h/r als etwas abhängig zu denken ist, so kann an doch setzen:

$$C = r\,\varphi(r/h),$$

obei φ eine Function des Verhältnisses r/h bedeutet.

Nun ist die elektrische Eigenperiode T eines Systems der elbstinduction L und der Capacität C_m (in elektromagnetischem Maass) durch die Thomson-Kirchhoff'sche Formel stimmt:

$$T = 2\pi\sqrt{L\,C_m},$$

her die Eigenwellenlänge λ durch die Formel

$$\lambda = 2\pi\sqrt{L\,C},$$

ls C die Capacität nach elektrostatischem Maasse bedeutet. tzen wir die hier berechneten Werte von L und C ein, so tsteht

$$\lambda = 2\pi\sqrt{\frac{2\,l^2}{\pi}\,\frac{r}{h}\,\varphi(r/h)} = l\,\chi(r/h),$$

h. *es entsteht die Formel* (B) *der p. 313, wenn man die Abngigkeit des λ von g/δ ignorirt.* In der That ist ja bei grossen erten $h/2r$ die Abhängigkeit des f von g/δ gering.

Wenn man die Entwickelung nach Kugelfunctionen nur is zum zweiten Gliede ($n=1$) treibt, was für $h/r \geqq {}^3/_2$ genügt, entsteht aus (3) für die Spulencapacität die Formel:

$$C = 2\,\alpha\,r\,\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2},$$

nach (2) und (5):

$$\frac{\lambda}{2} = 2\,l\sqrt{\alpha\,\pi\cdot\frac{r}{h}\cdot\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2}}.$$

Es müsste also sein:

$$f = \frac{l}{2\,\lambda} = 2\sqrt{\alpha\,\pi\,\frac{r}{h}\cdot\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2}}.$$

Diese Formel ist im Folgenden mit den Beobachtungen ernlosen Spulen verglichen für $g/\delta = 1{,}09$.

Spulen auf Glasröhren (Bechergläsern).

	$w/r = 1/5$		$w/r = 1/9$	$w/r = 1/50$
$h/2r$	5,45	2,0	0,31	0,045
p %	− 3,4	− 0,9	+ 5,6	+ 7,1

Spule auf Pappröhre, $w/r = 1/12$.

$h/2r$	1,8
p %	− 4

Spule auf Eschenholzröhre, $w/r = 0{,}11 = 1/9$.

$h/2r$	0,32
p %	− 4,3

Es ergiebt sich hieraus, wie auch schon in § 3 gesagt wurde, dass durch kleine w/r die Eigenperiode verkleinert wird. Spulen auf Ebonitröhren[1]) bei bestimmtem Wert w/r nähern sich nach der ersten der hier angeführten Beobachtungsreihen in ihrer Eigenperiode um so mehr den geometrisch ähnlich gewickelten Spulen auf Ebonitvollkernen, je kleiner $h/2r$ ist. Dies stimmt auch überein mit der oben p. 308 erwähnten Thatsache, dass der Einfluss eines Holzkernes, den man in die Ebonitröhre schiebt, um so geringer wird, je kleiner $h/2r$ ist.

Für wachsende $h/2r$ müssten bei constantem Werte w/r die Spulen auf Röhre sich mehr und mehr nähern den Spulen ohne festen Kern, und zwar wird dies um so eher eintreten, je kleiner w/r ist und je kleiner die Dielektricitätsconstante des Röhrenmateriales ist.

In der That sehen wir dies an den Röhrenspulen $w/r = 1/50$ Ebonit und Glas) bestätigt. Wie wir im nächsten § sehen werden, ist für eine Spule ohne Kern bei $h/2r = 0{,}3$ der Wert $p = -17$ Proc. Für die Spule auf Ebonitröhre ist bei diesem

1) Die Beobachtungen an den Spulen auf Glasröhren sind nicht so gut untereinander vergleichbar wegen verschiedener Dielektricitätsconstanten der Glassorten.

Werte $h/2r$ der Wert $p = -10$ Proc., für die Spule auf Glasröhre $p = -4$ Proc.

Bei $h/2r = 5{,}36$ ist für die Spule auf Glasröhre $p = -6{,}1$ Proc. Für eine kernlose Spule ist $p = -7{,}5$ Proc. Für eine Ebonitröhre $w/r = 1/20$ muss daher bei $h/2r = 5{,}36$ p zwischen $-7{,}5$ und $-6{,}1$ Proc. liegen, etwa bei $p = -7$ Proc. Nimmt man an, dass zwischen $h/2r = 5{,}4$ und $h/2r = 0{,}32$ bei der Ebonitröhre sich p nahezu[1]) linear von $p = -7$ Proc. zu $p = -10$ Proc. verändern, so erhält man daher folgende Tabellen für p:

Spulen auf Ebonitröhre, $w/r = 1/20$.

$h/2r$	0,04	0,05	0,06	0,075	0,09	0,105	0,13	0,16
p %	−3	−4	−5	−6	−7	−8	−9	−10

$h/2r$	0,2	0,32	1,0	1,5	2,2	3,2	4,2	6
p %	−10,5	−10	−9,5	−9	−8,5	−8	−7,5	−7

Spulen auf Glasröhre, $w/r = 1/20$.

$h/2r$	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,7—6,0
p %	+10	+9	+8	+7	+5	+3	0	−2	−4	−5	−6

9. *Spulen ohne Kerne.* Es gelang die Herstellung solcher Spulen recht gut, indem sie zunächst auf einen festen Kern gewickelt wurden, sodann von demselben vorsichtig heruntergenommen wurden, und nun durch Bindung mit drei Zwirnsfäden die Drahtwindungen der Spule mit leichtem Druck so aneinander gepresst wurden, dass eine gut cylindrische Spulengestalt wieder erhalten wurde.

Bei Spulen ohne feste (oder flüssige) *Kerne sind die kürzesten Eigenperioden zu erwarten.* Das stellte sich auch in der That heraus. Das Ansprechen der Spule auf Resonanz ist natürlich wegen Fehlens jeglicher Absorption ein tadelloses, da ausserdem die Spule bei dieser Herstellung die möglichst

1) Die Tabelle ist durch graphische Ausgleichung gewonnen. Die Fehler werden 1/2 Proc. nicht überschreiten.

n	$\frac{h}{2r}$	$\frac{\lambda}{2l}$	p %
55	2,1	1,077 mit Faden 1,060 ohne Faden	1,6
29	1,0	1,415 mit Faden 1,395 ohne Faden	1,4
13	0,2 [1])	2,42 mit Faden 2,33 ohne Faden	3,8

Durch eine Baumwollisolation, welche etwa ebenso dick ist, als der Draht, wird also die Eigenperiode bei Spulen, welche mindestens so hoch sind wie breit, um etwa $1^1/_2$ Proc. vergrössert, bei kürzeren Spulen um mehr (z. B. um 4 Proc.). Dabei ist vorausgesetzt, dass die isolirten Drahtwindungen sich berühren, oder dass wenigstens ihr Abstand nicht gross ist. — Dies Resultat ist nach § 3 leicht verständlich, da die Isolation eine grössere Dielektricitätsconstante als Luft hat.

5. *Spulen mit inconstanter Ganghöhe.* Auf einen Eichenholzkern von 12,7 cm Durchmesser wurden sechs Windungen von 1 mm dickem, blankem Kupferdraht mit 5 mm constanter Ganghöhe aufgewickelt. Es ergab sich $^1/_2 \lambda = 462$ cm. Wurden die Drahtenden festgehalten, die mittleren Windungen auf 3 mm Ganghöhe zusammengedrängt, während die Ganghöhe der Endwindungen erweitert wurde, so wuchs $^1/_2 \lambda$ auf 554 cm. Wurden dagegen die Endwindungen auf 3 mm Ganghöhe zusammengedrängt, während die Ganghöhe der mittleren Windungen erweitert wurde, so nahm $^1/_2 \lambda$ ab auf 444 cm. *Bei gleicher Spulenhöhe h und Drahtlänge l hat also eine Spule mit verengten Mittelwindungen eine langsamere Schwingungsperiode, eine Spule mit verengten Endwindungen eine schnellere Schwingungsperiode, als eine Spule von constanter Ganghöhe.* Dies Resultat ist leicht verständlich auf Grund der Ueberlegung, dass die Capacität der Spule wesentlich nur von der Spulenhöhe h abhängt, da sie durch die elektrischen Kraftlinien entsteht, welche sich von dem einen Ende der Spule zum anderen Ende aus-

1) Diese Beobachtung bezieht sich auf einen dickeren Ebonitcylinder von 5,70 cm Durchmesser.

nnen, während die Selbstinduction der Spule durch die mführenden Mittelwindungen entsteht. Wird also deren nghöhe g verkleinert, während h constant bleibt, so wächst Selbstinduction der Spule, dagegen ihre Capacität bleibt nstant[1]), sodass λ zunehmen muss. Um definirte Verhältnisse erhalten, ist daher auf constante Ganghöhe der Spule zu hten, wie sie ja auch in praxi bei Spulen von isolirtem aht mit dicht aufeinander geschobenen Windungen stets rliegt. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich wiederum r auf Spulen constanter Ganghöhe. Die Constanz der Gangne wurde entweder durch auf der Drehbank in den Holzn der Spule sorgfältig (nicht tief) eingeschnittene Gewinde er (bei isolirtem Draht) durch dichtes Aneinanderschieben r Windungen erreicht.

6. *Die Anzahl der charakteristischen Parameter einer Spule nstanter Ganghöhe.* Als Parameter einer in Luft liegenden le constanter Ganghöhe treten auf: n Windungszahl, g Gangöhe, h Spulenhöhe, $2r$ Spulendurchmesser, l Drahtlänge, Drahtdicke, Dicke und Natur der Drahtisolation, ε Dielektriätsconstante des Spulenkernes, dessen Dicke auch anzugeben , falls er ein Hohlcylinder ist.

Durch besondere Beobachtungen wurde festgestellt, dass r *Ort* der Spule auf einem längeren Kern (ob in Mitte des ernes oder am Ende) gleichgültig war, und ebenso das aterial der Stütze, auf dem der Spulenkern stand[2]), wenigstens nn diese Stütze isolirendes Material (auch Holz) war.

Es ist die Frage, wie sich die Eigenperiode T der Spule, er die Eigenwellenlänge λ aus den Parametern der Spule stimmt. Diese Parameter sind nicht alle voneinander unhängig, sondern es bestehen die Relationen:

$$h = (n-1)g, \quad l = 2r\pi n.$$

Nach dem Aehnlichkeitssatz oben p. 302 muss nun im Verhältnis der Drahtlänge l wachsen, wenn n con-

1) Etwas nimmt auch die Capacität zu, weil auch die Endwindungen zum Teil näher kommen, selbst wenn h constant bleibt.

2) λ blieb auch dasselbe, wenn die Spule nicht aufgestellt, sondern irt frei aufgehängt wurde. Dies ist bei Spulen ohne Kern anders, unten.

stant bleibt, dagegen h, r, l, g und δ in gleichem Verhältnis wachsen.

Es muss daher sein[1])

$$(A) \qquad {}^1/_2\lambda = lf(n,\ h/2r,\ g/\delta,\ \varepsilon),$$

wobei f eine Function von n, $h/2r$, g/δ und ε ist und auch noch etwas abhängt von Natur und Dicke der Drahtisolation.

Um nun zunächst die Abhängigkeit von n zu prüfen, sind folgende Spulen untersucht worden auf Ebonitvollkern:

$2r$ cm	h cm	δ mm	g mm	n	l	${}^1/_2\lambda$	f	$h/2r$	g/δ	
2,77	0,57	0,4	0,52	12	105	278	2,65	0,206	1,29	dünn isolirt
5,75	1,11	0,4	0,51	23	415	1100	2,65	0,193	1,27	
5,90	1,22	0,9	2,03	7	130	307	2,37	0,207	2,26	dick isolirt
5,75	1,19	0,4	0,99	13	235	569	2,42	0,207	2,47	

Wie nun nachher beschrieben werden wird, hängt $f = {}^1/_2\lambda : l$ bei weitem am stärksten von $h/2r$ ab. Bei der zweiten Beobachtung ist $h/2r$ etwas kleiner, als bei den anderen Beobachtungen. Reducirt man diese zweite Beobachtung auf gleiches Verhältnis $h/2r = 0{,}206$, so würde für f folgen der Wert 2,64. Wie ferner schon aus dieser Tabelle hervorgeht, hängt f etwas von g/δ ab, indem es vom Wert 2,65 auf den Wert 2,40 abnimmt, wenn g/δ von 1,3 auf 2,4 wächst. Diese Abnahme von f ist aber, wie spätere Versuche zeigten, in der Nähe von $g/\delta = 1$ viel bedeutender, als für grössere Werte von g/δ, sodass man, auf gleiche Werte $h/2r$ und gleiche Werte g/δ reducirt, folgendes Resultat erhält:

n	$h/2r$	g/δ	f
12	0,206	1,29	2,65
23	0,206	1,29	2,63
7	0,207	2,26	2,37
13	0,207	2,26	2,43

1) Es ist der Factor ${}^1/_2$ vor λ gesetzt, weil dann bei einem geraden, dünnen Draht in Luft $f = 1$ wird.

Die Vergrösserung der Windungszahl n von 12 auf 23 lso f um weniger als 1 Proc. verkleinert; die Vergrösserung von 7 auf 13 hat f um $2^1/_2$ Proc. vergrössert. Die Beobachtung ist insofern nicht exact vergleichbar mit rorletzten, weil das Isolationsmaterial in beiden Fällen verschieden war.[1])

Bei grösseren Werten von n ist die Abhängigkeit des f noch unbedeutender, und bleibt stets unter 1 Proc., wie nde Tabelle lehrt, welche sich auf Spulen mit Holzkern ht. Es wurde in allen drei Fällen derselbe dünn isolirte t verwendet.

h	δ	g	n	l	$^1/_2\lambda$	$h/2r$	$^1/_2\lambda$ reduc.	g/δ
8,05	0,4	1,40	58,5	350	302	4,21	302	3,5
9,51	0,4	2,30	48,5	350	304	4,14	303	5,8
11,57	0,4	3,17	37,5	350	301	3,90	295	8,0

Bei constantem l ist also auch $^1/_2\lambda$ nahezu constant, d. h. hängig von n. Die Zunahme von g/δ bewirkt nur eine ge Abnahme der auf gleiches $h/2r = 4{,}21$ reducirten n Wellenlänge ($^1/_2\lambda$ reduc.).

Die Eigenperiode der Spule ist daher von der Anzahl ihrer ngen unabhängig und man kann setzen:

$$^1/_2\lambda = l.f(h/2r,\quad g/\delta,\quad \varepsilon).$$

Folgende Reihe bezieht sich nun auf zwei verschiedene nte Werte g/δ und wechselndes $h/2r$. p bedeutet die ntische Zunahme von $f = {}^1/_2\lambda : l$, wenn man bei constantem von $g/\delta = 2{,}4$ übergeht zu $g/\delta = 1{,}09$.

---

1) Im letzten Fall waren die Drähte durch einen Baumwollfaden ander isolirt. Wurde derselbe abgewickelt, so ergab sich f bei um $1^1/_2$ Proc. kleiner, als bei $n = 7$.

Ebonitkern.

$g/\delta = 2{,}4$ dicke Baumwollisolation[1])				$g/\delta = 1{,}09$ dünne Seidenisolation				p %
$2r$	n	$h/2r$	f	$2r$	n	$h/2r$	f	
	76	5,40	0,741					
	60	4,11	0,788		107	4,11	0,808	2,5
	53	3,63	0,826					
2,8	44	3,01	0,888	2,8	79	3,01	0,924	4,0
bis	37	2,53	0,966	bis				
3,0	30	2,10	1,061	3,0	54	2,10	1,110	4,0
	55	2,10	1,067					
	23	1,61	1,190		42	1,61	1,233	3,6
	29	1,05	1,405		29	1,05	1,521	7,9
					22	0,79	1,75	
					16	0,56	2,04	
	10	0,32	2,11					
5,8	13	0,20	2,38		12	0,20	2,80	16
bis	7	0,20	2,38	5,8				
6,1				bis	11	0,18	2,88	
				6,1	10	0,16	2,99	
					7	0,11	3,28	
					6	0,092	3,47	

Aus dieser Tabelle ist deutlich ersichtlich, wie einerseits bei constantem g/δ die Function f mit wachsendem $h/2r$ abnimmt, und andererseits bei constantem $h/2r$ die Function f mit abnehmendem g/δ wächst, und zwar um so mehr, je kleiner $h/2r$ ist.

Auf der Taf. I sind die Resultate graphisch dargestellt.

Bei kurzen weiten Spulen hat der Wert von $h/2r$, sowie der Wert von g/δ einen so starken Einfluss, dass man die Spule sehr genau wickeln muss, wenn man den Wert von f auf 1 Proc. genau bestimmen will. Die Tabelle mag daher

1) Die Isolation füllt den Raum zwischen den Drahtwindungen ganz aus.

$h/2r < 0{,}6$ Fehler von 1—2 Proc. enthalten. Für $h/2r > 0{,}6$ e ich die Werte von f für mindestens auf 1 Proc. richtig, auch schon aus dem glatten Verlauf der Curve hervor-, sowie daraus, dass sich bei Wiederholung einer Beob-tung (Neubewickelung der Spule)[1]) Abweichungen unter roc. ergeben. In der Tafel ist auch noch eine dritte Curve ezeichnet für $g/\delta = 1{,}27$.

Wie stark f bei kleinem $h/2r$ von g/δ abhängt, geht folgender Tabelle hervor:

	$h/2r = 0{,}20$				$h/2r = 2{,}10$		
δ	1,07	1,09	1,27	2,4	1,08	1,24	2,4 bis 2,8
	3,00	2,80	2,64	2,38	1,12	1,10	1,06

7. *Spulen auf Holzkernen.* Wie schon oben p. 303 gesagt de, ist die Eigenwellenlänge einer Spule auf Holzkern grösser die einer genau gleich gewickelten Spule auf Ebonitkern, zwar um so mehr, je kleiner $h/2r$ ist. Ausserdem kommt twas auf die Holzart an; ich habe benutzt gut trockene) Kerne von Esche, Rotbuche, Weissbuche, Eiche. Die rn liefen der Spulenaxe parallel.

Bezeichnet man das f in Formel (B) für einen Holzkern f_h, für einen Ebonitkern mit f_e, und nennt man

$$p = \frac{f_h - f_e}{f_e} 100$$

procentische Zunahme von f beim Uebergang vom Ebonit- zum Holzkern, so ergab sich p unabhängig von g/δ. Die ängigkeit des p von $h/2r$ und von der Natur des Holzes urch folgende Beobachtungsresultate dargestellt:

1) Einige der Werte der Tabelle sind Mittelwerte aus zweien solcher derten Beobachtungen. Die Beobachtung der Wellenlänge ist auf oc. sicher. Dass f nicht so genau ermittelt worden ist, liegt lediglich , dass die Spulen nicht genügend exact gewickelt sind, und das aterial des Drahtes Einfluss hat.

$h/2r$	Esche	Rothbuche	Weissbuche	Eiche
3,77	4,5 %	3,3 %	—	—
2,00	4,5	8	9 %	9 %
1,00	7,7	—	11,5	12,8
0,32	8,5	—	—	—
0,20	9,7	10	10,7	12,4
0,10	—	6,3	—	—
0,04	—	—	—	12,0

Die Resultate fallen nicht sehr exact aus, weil verschiedene Kerne derselben Holzart doch etwas verschiedene Dielektricitätsconstanten haben werden. Soviel geht aber aus der Tabelle hervor, dass Esche und Rotbuche sich ungefähr gleich verhalten, dass ferner Weissbuche eine grössere Dielektricitätsconstante hat und Eiche die grösste. Bei letzteren beiden Holzarten nimmt ferner p mit abnehmendem $h/2r$ weniger stark zu, als bei ersteren beiden Holzarten, was zu erklären wäre durch die Annahme, dass bei Eiche und Weissbuche die elektrische Isotropie mehr gestört ist, als bei Esche und Rotbuche, d. h. dass die Dielektricitätsconstante in Richtung der Fasern wesentlicher grösser ist, als senkrecht zu den Fasern. Bei einem isotropen Material von grösserer Dielektricitätsconstante als Ebonit muss nämlich p aus dem oben p. 303 genannten Grunde mit abnehmendem $h/2r$ wachsen. Wenn nun aber die Dielektricitätsconstante in Richtung der Spulenaxe wesentlich grösser ist, als senkrecht dagegen, so muss bei grossem $h/2r$ schon durch die verhältnismässig wenigen elektrischen Kraftlinien, welche im Innern parallel der Spulenaxe verlaufen, eine ziemlich starke Erhöhung der elektrischen Capacität der Spule, d. h. Vergrösserung von $^1/_2\lambda$, herbeigeführt werden. Bei kleinerem $h/2r$ verlaufen die inneren elektrischen Kraftlinien der Spule zum Teil schief gegen die Spulenaxe, d. h. in Richtungen kleinerer Dielektricitätsconstante. Daher wird die Zunahme des p mit Abnahme von $h/2r$ um so geringer sein, je mehr die Dielektricitätsconstante des Spulenkernes in Richtung der Axe grösser ist, als in den dazu senkrechten Richtungen.

Durch graphische Ausgleichung habe ich aus der mit-

ten Tabelle folgende Werte für p angenommen, und sie päteren Berechnungen zu Grunde gelegt.

$$p = \frac{f_h - f_e}{f_e} 100 \text{ für Holzarten.}$$

$h/2r$	Esche und Rotbuche	Weissbuche	Eiche
6	3	5	6
5	$3^1/_2$	$5^1/_2$	$6^1/_2$
4	4	$6^1/_2$	$7^1/_2$
3	5	7	8
2	6	$8^1/_2$	$9^1/_2$
1,5	7	$9^1/_2$	11
1	8	$10^1/_2$	12
0,6	$8^1/_2$	11	$12^1/_2$
0,4	9	11	$12^1/_2$
0,2	9	11	$12^1/_2$
0,1	9	11	$12^1/_2$
0,05	9	$10^1/_2$	12

. *Spulen auf Hohlkernen* (*Röhren*). Bei Spulen auf Hohl- kommt es ausser auf die Verhältnisse $h/2r$ und g/δ auf das Verhältnis $w:r$, d. h. Wandstärke zu Radius des s an. Nennt man wiederum p die procentische Zu- von f beim Uebergang vom Ebonitkern zum Hohlkern, ist

$$p = \frac{f_h - f_e}{f_e} 100,$$

giebt sich p unabhängig von g/δ, aber abhängig von und $w:r$. Folgende Werte von p wurden beobachtet:

Spule auf Ebonitröhre, $w/r = 0{,}05 = {}^1/_{20}$.

r	0,32	0,20	0,16	0,11	0,09	0,067
p	−10,0	−10,8	− 9,7	−7,9	−8,4	−4,6

Spule auf Glasröhre, $w/r = 0{,}05 = {}^1/_{20}$.

$h/2r$	5,36	2,00	0,64	0,33
p %	− 6,1	− 6,1	− 6,1	− 4,0

Spulen auf Glasröhren (Bechergläsern).

	$w/r = 1/5$		$w/r = 1/9$	$w/r = 1/50$
$h/2r$	5,45	2,0	0,31	0,045
p %	− 3,4	− 0,9	+ 5,6	+ 7,1

Spule auf Pappröhre, $w/r = 1/12$.

$h/2r$	1,8
p %	− 4

Spule auf Eschenholzröhre, $w/r = 0{,}11 = 1/9$.

$h/2r$	0,32
p %	− 4,8

Es ergiebt sich hieraus, wie auch schon in § 3 gesagt wurde, dass durch kleine w/r die Eigenperiode verkleinert wird. Spulen auf Ebonitröhren[1]) bei bestimmtem Wert w/r nähern sich nach der ersten der hier angeführten Beobachtungsreihen in ihrer Eigenperiode um so mehr den geometrisch ähnlich gewickelten Spulen auf Ebonitvollkernen, je kleiner $h/2r$ ist. Dies stimmt auch überein mit der oben p. 308 erwähnten Thatsache, dass der Einfluss eines Holzkernes, den man in die Ebonitröhre schiebt, um so geringer wird, je kleiner $h/2r$ ist.

Für wachsende $h/2r$ müssten bei constantem Werte w/r die Spulen auf Röhre sich mehr und mehr nähern den Spulen ohne festen Kern, und zwar wird dies um so eher eintreten, je kleiner w/r ist und je kleiner die Dielektricitätsconstante des Röhrenmateriales ist.

In der That sehen wir dies an den Röhrenspulen $w/r = 1/50$ Ebonit und Glas) bestätigt. Wie wir im nächsten § sehen werden, ist für eine Spule ohne Kern bei $h/2r = 0{,}3$ der Wert $p = -17$ Proc. Für die Spule auf Ebonitröhre ist bei diesem

1) Die Beobachtungen an den Spulen auf Glasröhren sind nicht so gut untereinander vergleichbar wegen verschiedener Dielektricitätsconstanten der Glassorten.

Werte $h/2r$ der Wert $p = -10$ Proc., für die Spule auf Glasröhre $p = -4$ Proc.

Bei $h/2r = 5{,}36$ ist für die Spule auf Glasröhre $p = -6{,}1$ Proc. Für eine kernlose Spule ist $p = -7{,}5$ Proc. Für eine Ebonitröhre $w/r = 1/30$ muss daher bei $h/2r = 5{,}36$ p zwischen $-7{,}5$ und $-6{,}1$ Proc. liegen, etwa bei $p = -7$ Proc. Nimmt man an, dass zwischen $h/2r = 5{,}4$ und $h/2r = 0{,}32$ bei der Ebonitröhre sich p nahezu[1]) linear von $p = -7$ Proc. zu $p = -10$ Proc. verändern, so erhält man daher folgende Tabellen für p:

Spulen auf Ebonitröhre, $w/r = 1/30$.

$h/2r$	0,04	0,05	0,06	0,075	0,09	0,105	0,13	0,16
p %	−3	−4	−5	−6	−7	−8	−9	−10

$h/2r$	0,2	0,32	1,0	1,5	2,2	3,2	4,2	6
p %	−10,5	−10	−9,5	−9	−8,5	−8	−7,5	−7

Spulen auf Glasröhre, $w/r = 1/30$.

$h/2r$	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,7—6,0
p %	+10	+9	+8	+7	+5	+3	0	−2	−4	−5	−6

9. *Spulen ohne Kerne.* Es gelang die Herstellung solcher Spulen recht gut, indem sie zunächst auf einen festen Kern gewickelt wurden, sodann von demselben vorsichtig heruntergenommen wurden, und nun durch Bindung mit drei Zwirnsfäden die Drahtwindungen der Spule mit leichtem Druck so aneinander gepresst wurden, dass eine gut cylindrische Spulengestalt wieder erhalten wurde.

Bei Spulen ohne feste (oder flüssige) *Kerne sind die kürzesten Eigenperioden zu erwarten.* Das stellte sich auch in der That heraus. Das Ansprechen der Spule auf Resonanz ist natürlich wegen Fehlens jeglicher Absorption ein tadelloses, da ausserdem die Spule bei dieser Herstellung die möglichst

1) Die Tabelle ist durch graphische Ausgleichung gewonnen. Die Fehler werden $1/2$ Proc. nicht überschreiten.

kleinste elektrische Capacität besitzt, *so sind Secundärspulen ohne Kern für Teslatransformatoren die besten.* (Es ist nur die Frage, wie man technisch die Spule am besten herstellt, ohne dass sie zu leicht deformirbar ist.)

Die procentische Aenderung p des Coefficienten f in Gleichung (B) p. 313 beim Uebergang von Spulen mit Ebonitkern (f_e) zu geometrisch ähnlichen Spulen ohne Kern (f_0), werde wieder bezeichnet durch

$$p = \frac{f_0 - f_e}{f_e} 100.$$

Es ergab sich (g/δ war entweder 1,09 oder 2,4):

Spulen ohne Kern.

$h/2r$	4,31	2,70	1,68	1,08	0,193
p %	−8,4	−9,1	−12,3	−14,5	−17,1

Dass p bei abnehmendem $h/2r$ beständig kleiner wird, war zu erwarten, da ein Spulenkern die Eigenperiode um so mehr vergrössert, je kleiner $h/2r$ ist.

Trägt man die Werte p graphisch ein, so ergiebt sich folgende Darstellung:

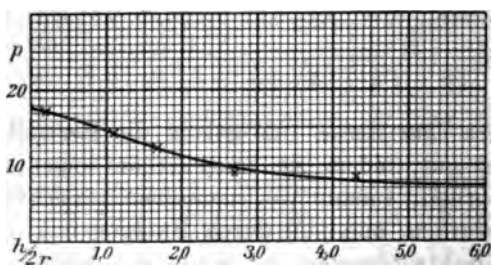


Fig. 6.

Die beobachteten Werte sind durch Kreuze × markirt. Aus dieser Curve ergiebt sich folgende Tabelle zur Berechnung des Coefficienten f_0 bei kernlosen Spulen.

$$f_0 = f_e \left(1 - \frac{p}{100}\right).$$

$h/2r$	0,2	0,4	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	4,3	6,0
p %	17	16,5	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7,5

Diese Spulen waren an Zwirnsfäden frei aufgehängt. *Wenn uf Ebonit, Holz oder Glas gestellt wurden, so vergrösserte ladurch die Periode*, und zwar

bei $h/2r = 1$ um 5 Proc. bei Ebonitauflage,
um 8 „ „ Holz- oder Glasauflage,
bei $h/2r = 0{,}2$ um 4 „ „ Holzauflage.

Wenn $h/2r$ sehr klein ist, so ist nur dann der in der lle gegebene Wert von p anzuwenden, wenn die Draht- ion nicht zu dick ist (etwa nicht wesentlicher grösser, ie Drahtdicke), weil sonst die Spule als eine auf Hohl- gewickelte anzusehen ist, d. h. p kleiner wäre.

10. *Tabellen zur Berechnung der Eigenwellenlänge einer Spule.* ier zum bequemen Gebrauch aufgestellten Tabellen sind ihst durch graphische Interpolation aus den Beobachtungen pulen auf Ebonitvollcylindern gewonnen (vgl. p. 314), weil exact zu wickeln sind und das Material des Spulenkernes lefinirtes ist. Nach §§ 7, 8 und 9 wurden danach die e von f für Holzkerne und Hohlkerne berechnet und um- rt bei sehr kleinem $h/2r$ die Beobachtungen an Holz- Iohlkernen zur Ergänzung der Beobachtungen an Ebonit- n benutzt. Für Holzkerne wurde auch bei grossen Werten $'/\delta$ beobachtet. Es sind drei Fälle zu unterscheiden:

a) Die Drahtwindungen haben keine Luftzwischenräume. ungen in Ebonitrillen, oder isolirte Windungen aneinander oben.

b) Die Drahtwindungen haben Luftzwischenräume; blanker in nicht vertieften Rillen auf Kern.

c) Drahtwindungen in Holzrillen (ohne Luftzwischenräume).[1]) Für $g/\delta < 1{,}3$ kommt nur der Fall a) in Betracht. Er erhaupt der praktisch wichtigere.

Es bedeutet in der Tabelle h die Spulenhöhe, $2r$ den ndurchmesser, g die Ganghöhe, δ die Drahtdicke, w die ldicke des Hohlkernes.

Die halbe Eigenwellenlänge der Spule ist

$$^1/_2\,\lambda = f.l,$$

l die Länge des Spulendrahtes ist.

[1]) Liegen die Drahtwindungen in Holz, so ist f etwa 2 Proc. r, als wenn die Drahtwindungen mit Baumwollisolation aneinander ben sind. Der dementsprechende Wert von f ist aus den Tabellen, r nicht direct angegeben ist, leicht zu entnehmen, indem die Werte in den Columnen a) um 2 Proc. zu vergrössern sind.

wo M das Moleculargewicht des Wassers bedeutet, für die kleine Menge dU ist die Arbeit

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_0} dU$$

und für die Menge $U_1 - U_0$ ist die Arbeit

$$+ \int_{U_0}^{U_1} \frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_0} dU.$$

Zur Berechnung dieses Integrals muss p als Function von U bekannt sein.

Zu dieser Verdünnungsarbeit kommt die beim reversibelen Steigen der Flüssigkeit geleistete Arbeit hinzu. Es werden U_1 g Wasser und 1 g Salz gehoben, wobei ich die Arbeit gewinne:

$$-(U_1 + 1) g h,$$

wo h die Höhe bedeutet. Dieser letztere umkehrbare Vorgang liefert offenbar einen doppelt so grossen Arbeitswert als dies bei einfachem Eintauchen der Fall ist.

Um den Vorgang rückgängig zu machen, lasse ich die Lösung in der Capillare, deren Dampfdruck mit p_c bezeichnet werde, verdampfen, condensire den Dampf und bringe das Wasser vom Dampfdruck p_c durch Arbeitsleistung auf umkehrbarem Wege in die Lösung U_0 zurück. Die Arbeiten des Verdampfens und Condensirens heben sich auf. Es bleibt nur die Arbeit übrig:

$$+ U_1 \frac{RT}{M} \ln \frac{p_0}{p_c}.$$

Da die Summe aller Arbeiten gleich Null ist, so erhalte ich:

$$(1) \quad \int_{U_0}^{U_1} \frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_0} dU - (U_1 + 1) g h + U_1 \cdot \frac{RT}{M} \ln \frac{p_0}{p_c} = 0.$$

Die barometrische Höhenformel ergiebt nun:

$$RT \ln \frac{p_0}{p_c} = Mgh.$$

Benutze ich dies, so geht Gleichung (1) über in:

Werte von f für Spulen auf Vollkernen

sche oder Rotbuche			von Weissbuche					von Eiche				
g/δ			g/δ					g/δ				
4	2,4 a)	2,4 b)	3,4—5 c)	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	3,4—5 c)	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	3,4—5 c)
5	0,74	0,73	0,74	0,78	0,77	0,76	0,75	0,76	0,79	0,77	0,76	0,75	0,76
7	0,76	0,75	0,76	0,79	0,78	0,77	0,76	0,77	0,80	0,79	0,78	0,77	0,78
9	0,78	0,77	0,78	0,82	0,81	0,80	0,79	0,80	0,83	0,82	0,81	0,80	0,81
2	0,81	0,80	0,81	0,85	0,84	0,83	0,82	0,83	0,86	0,84	0,83	0,82	0,83
4	0,83	0,82	0,84	0,88	0,87	0,86	0,85	0,86	0,89	0,87	0,86	0,85	0,86
9	0,88	0,87	0,89	0,93	0,91	0,90	0,89	0,90	0,94	0,91	0,90	0,89	0,90
6	0,93	0,92	0,94	0,99	0,97	0,95	0,94	0,96	1,00	0,98	0,96	0,95	0,97
9	0,97	0,96	0,98	1,03	1,00	0,98	0,97	0,99	1,04	1,02	1,00	0,99	1,01
2	1,00	0,99	1,01	1,07	1,04	1,02	1,00	1,03	1,08	1,06	1,04	1,02	1,05
7	1,05	1,03	1,06	1,11	1,08	1,06	1,04	1,07	1,12	1,10	1,08	1,06	1,09
2	1,10	1,08	1,11	1,16	1,13	1,11	1,09	1,12	1,17	1,15	1,13	1,11	1,14
8	1,15	1,13	1,16	1,22	1,19	1,17	1,15	1,18	1,23	1,21	1,19	1,17	1,20
4	1,21	1,19	1,22	1,29	1,26	1,24	1,22	1,25	1,30	1,28	1,26	1,24	1,27
0	1,27	1,25	1,28	1,36	1,33	1,30	1,28	1,31	1,37	1,34	1,32	1,30	1,33
8	1,35	1,33	1,36	1,45	1,41	1,37	1,35	1,38	1,47	1,43	1,40	1,37	1,41
8	1,43	1,41	1,44	1,57	1,52	1,47	1,45	1,48	1,59	1,53	0,48	1,45	1,50
0	1,54	1,52	1,55	1,72	1,65	1,59	1,57	1,60	1,74	1,66	1,60	1,57	1,63
9	1,62	1,59	1,63	1,81	1,73	1,66	1,63	1,67	1,83	1,74	1,68	1,64	1,71
8	1,72	1,68	1,73	1,92	,82	1,75	1,71	1,75	1,94	1,83	1,77	1,73	1,80
8	1,81	1,77	1,82	2,05	92	1,84	1,80	1,84	2,08	1,95	1,88	1,84	1,91
9	1,92	1,88	1,93	2,21	2,04	1,96	1,91	1,96	2,24	2,07	1,99	1,95	2,01
2	2,04	1,99	2,04	2,37	2,18	2,09	2,04	2,10	2,40	2,19	2,11	2,06	2,12
0	2,19	2,13	2,18	2,56	2,35	2,24	2,18	2,23	2,60	2,37	2,26	2,20	2,26
9	2,26	2,19	2,25	2,65	2,43	2,31	2,24	2,30	2,69	2,46	2,33	2,26	2,33
0	2,34	2,26	2,32	2,78	2,54	2,39	2,31	2,37	2,82	2,59	2,43	2,35	2,42
,65	2,46	2,37	2,43	2,93	2,68	2,50	2,41	2,47	2,97	2,74	2,54	2,45	2,52
,82	2,59	2,49	2,55	3,12	2,86	2,64	2,54	2,60	3,16	2,95	2,69	2,59	2,66
,05	2,76	2,65	2,71	3,38	3,11	2,81	2,70	2,76	3,43	3,15	2,85	2,74	2,80
,4	3,0	2,8$_5$	2,8$_5$	3,7	3,4$_5$	3,0$_5$	2,9	2,8$_5$	3,8	3,5	3,1	2,9$_5$	2,9
,5	3,0	2,8$_5$	2,8	3,8$_5$	3,5$_5$	3,0$_5$	2,9$_5$	2,8	3,9	3,6	3,1	2,9$_5$	2,8$_5$
,5	3,0	2,8$_5$	2,7$_5$	3,9	3,6	3,0$_5$	2,9$_5$	2,7$_5$	3,9$_5$	3,6	3,0$_5$	2,9$_5$	2,8
,5	2,9$_5$	2,8$_5$	2,7$_5$	3,9$_5$	3,6	3,0	2,9	2,7$_5$	4,0	3,6	3,0$_5$	2,9	2,8
,5	2,9	2,8	2,7$_5$	4,0	3,5$_5$	2,9$_5$	2,8$_5$	2,7$_5$	4,0$_5$	3,6	3,0	2,9	2,8
,5	2,9	2,7$_5$	2,7$_5$	4,0	3,5	2,9	2,8	2,7$_5$	4,0$_5$	3,5$_5$	2,9$_5$	2,8$_5$	2,8
,4$_5$	2,8$_5$	2,7	2,7	3,9$_5$	3,5	2,8$_5$	2,7$_5$	2,7	4,0	3,5	2,9	2,8	2,7$_5$
,4	2,7$_5$	2,6	2,6	3,9	3,4	2,7$_5$	2,6$_5$	2,6	3,9$_5$	3,4$_5$	2,8	2,7	2,6$_5$

Die Angaben der Tabelle p. 322 sind zuverlässiger, als die der Tabelle p. 323, bei welcher wechselnde Holzbeschaffenheit Fehler verursachen kann. Am zuverlässigsten sind die Angaben von f für Ebonitvollkerne, bei denen für $h/2r > 0{,}3$ die Genauigkeit mindestens 1 Proc., für $h/2r < 0{,}3$ mindestens 2 Proc. beträgt. Für Holzkerne mag bei kleinem $h/2r$ ($h/2r < 0{,}1$) eventuell 5 Proc. Abweichung von den Angaben der Tabelle durch wechselnde Holzbeschaffenheit verursacht werden können, im allgemeinen werden aber auch bei Holzkernen die Abweichungen von den Angaben der Tabelle innerhalb 2 Proc. liegen.

Für Röhren von kleinerer Wandstärke als $w/r = {}^1/_{20}$ liegt f natürlich zwischen den Werten, welche die Tabelle für Röhren $w/r = {}^1/_{20}$ und für kernlose Spulen angiebt.

11. *Angenäherte Theorie der Eigenschwingung einer langen, engen Spule.* Wenn die Stromstärke in der Spule constant wäre, so ist (bei grossem Werte $h/2r$ strenger, bei kleinerem $h/2r$ wenigstens annähernd) die Selbstinduction der Spule

$$L = 4\pi q \frac{n^2}{h}, \tag{1}$$

wenn $q = r^2\pi$ der Spulenquerschnitt ist. Daher wäre

$$L = l^2/h.$$

Dies ist noch mit einem Factor $(2/\pi)$, der kleiner als 1 ist, zu multiplicren, da die Stromstärke in der Mitte der Spule ihren maximalen Wert hat, während sie an den Enden Null ist. Daher ist

$$L = \frac{2\,l^2}{\pi\,h}. \tag{2}$$

Die elektrische Capacität der Spule kann in folgender Weise taxirt werden: Die elektrische Ladung wächst nach den Spulenenden zu. Denken wir uns die Ladung $\pm e$ auf zwei niedrigen Cylindern (deren Höhe aber mehrere Spulenwindungen umfassen kann) an den Enden der Spule liegend, so ist die Distanz dieser Cylinder gleich der Spulenhöhe h, ihr Radius gleich dem Spulenradius r. Wenn wir diese niedrigen Cylinder einfach als unendlich dünne Kreisringe (Kreislinie) vom Radius r ansehen, so ist das Potential leicht berechenbar. Im Centrum der Kreislinie wollen wir ein Lot

senkrecht zur Kreisebene von der Länge a errichten (Fig. 7) und senkrecht zu diesem Lot ein Lot der Länge r'. In dem Endpunkte P dieses Lotes ist nun das Potential, welches von der Kreislinie erzeugt wird, nach Kugelfunctionen entwickelbar in der Form

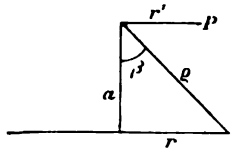


Fig. 7.

$$V = 2\pi e \sum_0^\infty \left(\frac{r'}{\varrho}\right)^n P_0^{(n)} P_\mu^{(n)},$$

wobei e die Ladung der Längeneinheit der Kreislinie ist, und

$$\mu = \cos\beta = \frac{a}{\varrho}, \quad \varrho^2 = a^2 + r^2.$$

Nun sind alle Kugelfunctionen vom Argument Null mit ungerader Ordnungszahl n gleich Null:

$$P_0^{(n)} = 0, \text{ falls } n \text{ ungerade.}$$

Ferner ist

$$P_\mu^{(0)} = 1,$$

$$P_\mu^{(2)} = \tfrac{3}{2}\mu^2 - \tfrac{1}{2},$$

$$P_\mu^{(4)} = \frac{5.7}{2.4}\mu^4 - \frac{3.5}{2.2}\mu^2 + \frac{1.3}{2.4},$$

$$P_\mu^{(6)} = \frac{7.9.11}{2.4.6}\mu^6 - \frac{5.7.9}{2.2.4}\mu^4 + \frac{3.5.7}{2.4.2}\mu^2 - \frac{1.3.5}{2.4.6} \text{ etc.}$$

Fällt der Punkt P in grosse Nähe[1]) der Kreislinie selbst, so ist zu setzen

$$a = 0, \quad r' = r = \varrho, \quad \mu = 0,$$

daher

$$V = 2\pi e\{1 + \tfrac{1}{4} + \tfrac{9}{64} + \ldots\} = 2\pi e \,.\, 2,$$

oder, wenn man die Ladung e der ganzen Kreislinie einführt:

$$e = 2\pi r \,.\, e,$$

$$V = \frac{2e}{r}.$$

---

1) In der Kreislinie selbst würde die Reihe für V divergent, da es eine hypergeometrische Reihe ($\alpha = \beta = 1/2$, $\gamma = 1$, $x = 1$) ist und diese divergirt, vgl. Gauss' Arbeit über die hypergeometrische Reihe § 15. In Wirklichkeit wird natürlich nicht $V = \infty$, da die Ladung nicht auf einer unendlich dünnen Kreislinie liegt. Die endliche Ausdehnung der Ladung denken wir uns dadurch ersetzt, dass P nur in grosse Nähe der Kreislinie kommt. Dann hat die Reihe für V annähernd den Wert $V = 2\pi e \,.\, 2$, strenger $V = 2\pi e \,.\, 1{,}9$.

Zu diesem Anteil des Potentiales kommt bei der Spule noch der Anteil, welcher von der mit $-e$ geladenen Kreislinie im Abstand $a = h$ herrührt. Dieser Anteil ist, da $r' = r$, $a = h$ zu setzen ist:

$$V' = -\frac{e}{r}\sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{1}{(1+h^2/r^2)^n}P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)},$$

wobei

$$\mu^2 = \frac{1}{1+r^2/h^2}.$$

Daher ist das ganze elektrische Potential an dem einen Spulenende

$$V_1 = V + V' = \frac{e}{r}\left\{2 - \sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)}}{(1+h^2/r^2)^n}\right\},$$

am anderen Spulenende ist das Potential

$$V_2 = -V_1.$$

Die Potentialdifferenz der Spulenenden ist daher

$$V_1 - V_2 = 2V_1 = \frac{e}{C},$$

falls C die Capacität der Spule bedeutet. Daher ist

$$C = \frac{r}{2\left\{2 - \sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)}}{(1+h^2/r^2)^n}\right\}}.$$

Die Zahlenfactoren sind nun wegen unserer Annahme, dass die ganze Ladung der Spule auf zwei Kreislinien an ihren Enden concentrirt sein soll, correcturbedürftig. Da sich die Ladungen der Spule nicht auf zwei Kreislinien, sondern auf mehrere Drahtwindungen verteilen, die man ersetzt denken kann durch zwei Kreiscylinder von endlicher Breite, so wird die Capacität etwas grösser sein, wie nach obiger Formel. Wir können daher setzen

$$C = \frac{\alpha r}{2\left\{2 - \sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)}}{(1+h^2/r^2)^n}\right\}}, \tag{3}$$

wobei

$$\alpha > 1.$$

Dieser Zahlenfactor α wird um so grösser als 1 sein, je grösser h/r ist, weil sich dann die Ladungen der Spule auf

um so mehr Drahtwindungen verteilen. Wenn nun also auch der numerische Wert von α nicht sicher bestimmt ist und α noch von h/r als etwas abhängig zu denken ist, so kann man doch setzen:

$$C = r\,\varphi(r/h), \tag{4}$$

wobei φ eine Function des Verhältnisses r/h bedeutet.

Nun ist die elektrische Eigenperiode T eines Systems der Selbstinduction L und der Capacität C_m (in elektromagnetischem Maass) durch die Thomson-Kirchhoff'sche Formel bestimmt:

$$T = 2\pi\sqrt{L\,C_m},$$

daher die Eigenwellenlänge λ durch die Formel

$$\lambda = 2\pi\sqrt{L\,C}, \tag{5}$$

falls C die Capacität nach elektrostatischem Maasse bedeutet. Setzen wir die hier berechneten Werte von L und C ein, so entsteht

$$\lambda = 2\pi\sqrt{\frac{2\,l^2}{\pi}\,\frac{r}{h}\,\varphi(r/h)} = l\,\chi(r/h), \tag{6}$$

d. h. *es entsteht die Formel* (B) *der p. 313, wenn man die Abhängigkeit des λ von g/δ ignorirt.* In der That ist ja bei grossen Werten $h/2\,r$ die Abhängigkeit des f von g/δ gering.

Wenn man die Entwickelung nach Kugelfunctionen nur bis zum zweiten Gliede ($n=1$) treibt, was für $h/r \geqq {}^3/_2$ genügt, so entsteht aus (3) für die Spulencapacität die Formel:

$$C = 2\,\alpha\,r\,\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2}, \tag{7}$$

d. h. nach (2) und (5):

$$\frac{\lambda}{2} = 2\,l\sqrt{\alpha\,\pi\cdot\frac{r}{h}\cdot\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2}}. \tag{8}$$

Es müsste also sein:

$$f = \frac{l}{2\,\lambda} = 2\sqrt{\alpha\,\pi\,\frac{r}{h}\cdot\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2}}. \tag{9}$$

Diese Formel ist im Folgenden mit den Beobachtungen an kernlosen Spulen verglichen für $g/\delta = 1{,}09$.

Es würden sich folgende Werte für $2\sqrt{\alpha\pi}$ ergeben:

$h/2r$	6	5,5	5	4,5	4	3,5	3	2,8	2,6	2,4	2,2	2
$2\sqrt{\alpha\pi}$	4,76	4,64	4,52	4,42	4,32	4,22	4,17	4,16	4,13	4,10	4,07	4,04

$h/2r$	1,6	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,35
$2\sqrt{\alpha\pi}$	3,98	3,93	3,89	3,88	3,83	3,82	3,82	3,79	3,69	3,56	3,38

Man sieht also, dass α mit wachsendem $h/2r$ etwa nimmt, wie zu erwarten war; innerhalb des Intervalles

$$2{,}2 \geqq h/2r \geqq 1{,}0$$

ist Formel (9) innerhalb einer Genauigkeit von 5 Proc. e und zwar würde der Mittelwert von α sein:

$$2\sqrt{\alpha\pi} = 3{,}97, \quad \alpha = 1{,}26.$$

Angenähert gelten also die theoretischen Betrachtu — Sie werden noch viel besser bei den Spulen auf Voll Hohlkernen erfüllt, wie folgende Tabelle lehrt, in welch Werte von $f.\sqrt{h/r}$ bei $g/\delta = 1{,}09$ für Spulen auf verschie Kernen angegeben ist. Für genügend grosse h/r ist ja nac

(10) $$f.\sqrt{h/r} = \sqrt{\alpha\pi}.$$

In der That zeigt sich besonders bei den Spule Holzkernen das Product $f\sqrt{h/r}$ in grossen Intervallen h/r stant, *sodass die Tabelle gut zur Berechnung des Wertes bei einem beliebigen* h/r, welches auf den Tabellen p. 322 u nicht angeführt ist, *benutzt werden kann.*[1])

12. *Spulen von wenigen Windungen und einfache K*

Wie die Tabellen p. 322 u. 323 lehren, hat f für ei wisses kleines $h/2r$ ($h/2r = 0{,}08$ bis $0{,}05$ je nach $g/$

1) Andererseits kann man die Ausgleichung der Beobachtung sehr zweckmässig durch Ausgleichung der Werte $f\sqrt{h/r}$ vornehmen ist bei Aufstellung der Tabellen p. 322 u. 323 teilweise geschehen

$h/2r$	$f.\sqrt{h/r}$ bei $g/\delta = 1{,}09$ für Spulen auf						
	Ebonit	kernlos	Ebonitröhre $w/r = 1/20$	Glasröhre $w/r = 1/20$	Esche oder Rotbuche	Weissbuche	Eiche
6,0	2,57	2,38	2,39	2,42	2,65	2,70	2,73
5,5	2,51	2,32	2,33	2,36	2,60	2,64	2,67
5,0	2,45	2,26	2,27	2,30	2,54	2,58	2,61
4,5	2,39	2,20	2,21	2,24s	2,48	2,53	2,56
4,0	2,33s	2,15	2,16	2,20	2,43	2,49	2,51
3,5	2,30	2,10	2,12	2,16	2,41	2,46	2,48
3,0	2,28	2,07s	2,10	2,14	2,39	2,44	2,46
2,8	2,27s	2,06s	2,09	2,13s	2,39	2,44	2,46
2,6	2,27	2,05	2,08	2,13	2,39	2,44	2,46
2,4	2,26	2,03	2,07	2,12s	2,39	2,44	2,46
2,2	2,25s	2,01	2,06	2,12	2,39	2,44	2,46
2,0	2,25	1,99	2,05	2,11s	2,39	2,44	2,46
1,8	2,24	1,97	2,04	2,11	2,39	2,44	2,46
1,6	2,23	1,95	2,03	2,10	2,39	2,44	2,46
1,4	2,22	1,92s	2,02	2,09	2,38	2,43	2,46
1,2	2,21	1,90	2,01	2,08	2,38	2,43	2,46
1,0	2,20	1,88	2,00	2,07	2,38	2,43	2,46
0,9	2,20	1,87	1,99	2,07	2,38	2,43	2,46
0,8	2,20	1,86	1,98s	2,07	2,38	2,43	2,46
0,7	2,19s	1,85	1,98	2,07	2,38	2,43	2,46
0,6	2,18	1,83	1,96	2,05	2,37	2,42	2,45
0,5	2,13s	1,79	1,93	2,03	2,32	2,37	2,40
0,4	2,06	1,72	1,85s	1,97	2,25	2,29	2,32
0,3s	2,00	1,67	1,80	1,92	2,18	2,22	2,25
0,3	1,93s	1,61	1,74	1,90	2,11	2,15	2,18
0,2s	1,86	1,54s	1,67	1,86	2,03	2,07	2,10
0,2	1,77	1,47	1,58s	1,82	1,93	1,97	2,00
0,1s	1,66s	1,38	1,50	1,75	1,82	1,85	1,88
0,1	1,50s	1,25	1,39	1,61	1,64	1,65	1,70
0,09	1,47	1,22	1,37	1,57	1,60	1,63	1,66
0,08	1,41	1,17	1,32	1,52	1,55	1,58	1,60
0,07	1,33s	1,11	1,26s	1,46	1,46	1,48	1,50
0,06	1,25s	1,04	1,19	1,37	1,37	1,38	1,40
0,05	1,13s	0,94	1,09s	1,25	1,25	1,26	1,28
0,04	1,01s	0,84	0,98	1,12	1,11	1,12	1,13
—	—	—	—	—	0,94	0,96	0,97

Kern) ein Maximum. Es ist dies auch verständlich, dass f mit beständig abnehmendem $h/2r$, d. h. beständig abnehmender Windungszahl wieder abnehmen muss, da bei einem einfachen Kreise ($n=1$) f wesentlich kleiner ist, als die letzten Zeilen der obigen Tabellen angeben.

Bei Aufstellung dieser letzten Zeilen wurden nun schon Spulen von wenig Windungen benutzt (bis zu 3—5 herunter).

Für noch kleinere Windungszahlen ergaben sich auf Holzkernen folgende Resultate:

n	$h/2r$	h cm	$2r$ cm	g mm	δ mm	l cm	$^1/_2\lambda$ cm	f	Kern
3	0,016	0,4	24,5	2,0	0,4	230	622	2,70	Eiche
2	0,012	0,32	27,0	3,16	0,4	170	375	2,20	„
2	0,012	0,32	27,0	3,16	1,0	170	410	2,41	„
2	0,007	0,20	27,0	2,0	0,4	170	409	2,40	„
1	a)	—	59,6	—	0,4	187	245	1,31	Rotbuche
1	b)	—	58,6	—	0,4	183	257	1,40	„ } Draht
1	c)	—	59,0	—	2,0	183	257	1,40	„ } in Rille
1	d)	—	77,0	—	2,5	243	259	1,065	Luft (kernlos)

Die vier letzten Reihen a) b) c) d) dieser Tabelle beziehen sich auf $n=1$, d. h. auf *die Eigenwellenlänge eines einfachen Kreises.*[1]) Seine Drahtleitung war nahezu geschlossen, die Distanz Δ der Drahtenden wurde von 2 cm bis zu $^1/_2$ cm verändert, ohne dass f dadurch beeinflusst wurde. *Ebensowenig hängt* (wie auch aus der Tabelle hervorgeht) *die Schwingungsdauer eines einfachen Kreises von der Drahtdicke ab.*[2])

Im Falle a) lag der Draht auf einem $2^1/_2$ cm dicken, $5^1/_2$ cm breiten Holzring, im Falle b) und c) in einer $^1/_2$ cm tiefen halbkreisförmigen Rille dieses Holzringes. f erscheint im Falle b) und c) etwas grösser, als im Falle a), weil der Draht, in der Rille liegend, mehr vom Holze mit seiner gegen

1) Da die Wellenlängen dieser einfachen Kreise viel kleiner waren, als die der Spulen, so wurde der Messcondensator C ohne Petroleumfüllung benutzt.

2) Dies wird, gerade wie bei einem geraden Drahte, nur so lange gelten, als man die Drahtdicke gegen die Drahtlänge vernachlässigen kann. Vgl. M. Abraham, Wied. Ann. **66**. p. 471. 1898.

Luft vergrösserten Dielektricitätsconstante umgeben ist. Im Falle d) wurde der Draht nur durch vier dünne Holzspeichen getragen, dieser Fall entspricht daher einem nur in Luft liegenden, nahezu geschlossenen Kreise.[1]) Auch für ihn ist f noch um 6,5 Proc. grösser als 1, während für einen geraden dünnen Draht $f = 1$ ist. *Die halbe Eigenwellenlänge eines nahezu zum Kreise geschlossenen dünnen*[2]) *Drahtes ist also um 6,5 Proc. grösser, als seine Länge.*

Die Vergrösserung der Periode eines geraden Drahtes durch Biegen zu einem Kreise ist wohl verständlich, da die Selbstinduction dadurch kaum merklich abnehmen wird, während die Capacität entschieden zunehmen muss.[3])

---

1) Die Distanz der Kreis- und Erregerebene betrug 65 cm und selbst dann war die Intensität der Schwingungen im Kreise noch so gross, dass die Vacuumröhre in 1 cm Abstand von dem einen Drahtende zur Leuchtbeobachtung aufgestellt wurde. — Auch wenn anstatt der Vacuumröhre das Funkenspiel zwischen den auf $^1/_2$ mm genäherten zugespitzten Drahtenden als Wellenindicator benutzt wurde, ergab sich derselbe Wert $^1/_2 \lambda = 259$ cm, wie mit der Vacuumröhre als Indicator. Dieselbe vergrössert also nicht merklich die Capacität des Drahtkreises (vgl. oben p. 296).

2) Dass bei den Verhältnissen des Versuches die Drahtdicke klein genug war, um den für f erhaltenen Wert als den für beliebig dünne Drähte geltenden anzusehen, folgt praktisch aus den Versuchen b) und c), bei denen f von δ unabhängig ist. Nach Abraham (l. c.) berechnet sich bei einem geraden Draht von 2,5 mm Dicke und 77 cm Länge $^1/_2 \lambda$ um 0,85 Proc. grösser als seine Länge l. Wenn beim kreisförmig gebogenen Draht die Correction denselben Betrag hat, wie beim geraden Draht, so würde daher für einen sehr dünnen Kreisdraht $f = 1{,}057$ zu setzen sein, und nicht 1,065. Ich bemerke aber, dass die Genauigkeit der λ-Vergleichung bei den Versuchen b) und c) $^1/_4$ Proc. war, daher halte ich den Wert $f = 1{,}065$ auch für unendlich dünnen Kreisdraht für richtig.

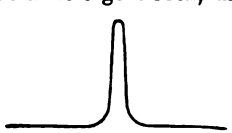
3) Biegt man dagegen den Draht zu zwei nahe bei einander verlaufenden Paralleldrähten, so wird wieder $f = 1$, wenn die Drähte genügend lang im Vergleich zu ihrer Distanz sind, weil dann die Selbstinduction in gleichem Verhältnis verkleinert ist, wie die Capacität gewachsen ist. Dies wurde constatirt an einer 423 cm langen Parallelleitung (Drahtdistanz 2,7 cm), welche $^1/_2 \lambda = 426$ cm ergab. Die Differenz 3 cm entsteht durch die Nähe ($2^1/_2$ cm) eines Holzmaassstabes. (Die Angaben der Tabellen sind von einem derartigen Fehler durch Nähe des Holzmaassstabes nicht beeinflusst.) — Bei der Biegung zu einem Kreise dagegen sind nur die Enden der Drähte, welche Ladung, aber keinen Strom

13. *Eine Stichprobe der Tabellen durch eine Spule mit 23 m halber Eigenwellenlänge.* Eine Stichprobe für die Brauchbarkeit der Tabelle habe ich gemacht mit einer auf einem Glascylinder von 1,5 mm Dicke und 5 cm Durchmesser gewickelten Spule aus 0,4 mm dickem, mit Seide isolirtem Kupferdraht von folgenden Parametern:

$h/2r$	h (cm)	$2r$ (cm)	g (mm)	n	l (cm)	g/δ	w/r
0,89	4,55	5,1	0,49	94	1500	1,23	$^1/_{17}$

Nach der Tabelle p. 322 sollte daher sein bei $w/r = {}^1/_{20}$ $f = 1{,}47$, d. h. $^1/_2 \lambda = 1{,}47 \cdot 1500 = 22{,}0$ m. Direct konnte eine solch lange Welle nicht gut gemessen werden. Es gelang aber dadurch, dass die Petroleumfüllung des Messcondensators C ersetzt wurde durch Füllung mit destillirtem Wasser. Durch die dadurch herbeigeführte bedeutende Capacitätserhöhung konnte der Teslatransformator Erregerfunken nur bei sehr kleiner Funkenstrecke ($^1/_{10}$ mm?) erzeugen [1]), bei genügend

führen, einander genähert, während die stromführenden Mittelteile nur wenig in ihrer Gestalt geändert sind. Daher ist die Selbstinduction unverändert geblieben, dagegen die Capacität ist gewachsen.



Wenn man schliesslich einen Draht in der nebenstehenden Form biegt, so muss $f < 1$ sein, d. h. seine halbe Wellenlänge ist kürzer als seine Länge, da die stromführenden Mittelteile nur sich nahe kommen, d. h. die Selbstinduction kleiner geworden ist, während die Ladung tragenden Enden sich nicht nahe kommen, d. h. die Capacität nicht vergrössert ist. In der That zeigt ein in dieser Form gebogener Draht, bei welchem die horizontal gezeichneten Enden je 2 m lang waren, die vertical gezeichneten Strecken 132 cm lang waren und einen Axenabstand von 8 mm hatten (Drahtdicke 1 mm) $^1/_2 \lambda = 556$ cm. Da hier $l = 665$ cm war, so ist $f = 556 : 665 = 0{,}84$. Gemessen wurde in der Weise, dass zunächst eine Spule von $^1/_2 \lambda = 556$ cm über den Erregerkreis gestellt wurde. Sodann wurde an das eine Spulenende das eine Ende des zu messenden Drahtsystems metallisch angelegt und nun ein 1 cm langer Bügel über der Parallelstrecke des Drahtsystems so verschoben, dass eine am freien anderen Ende des Drahtsystems aufgestellte Vacuumröhre maximal leuchtete.

1) Bei directer Verbindung der Erregerdrähte mit den Secundärpolen des Inductoriums konnten keine Erregerfunken erzeugt werden, obwohl die Schlagweite des Inductoriums (40 cm) viel grösser war, als

räftiger Erregung des Inductoriums (30 Volt) und gesteigerter rimärfunkenstrecke des Teslatransformators (3—4 cm) gelang ber die Herstellung der Erregerfunken ganz gut. Die Resonanzage des Condensators ergab sich sehr gut bei $d = 9{,}6$ mm. ei Petroleumfüllung hätte diesem d eine Wellenlänge entprochen (vgl. die Curve der Fig. 4 oben p. 301) $^1/_2 \lambda = 360$ cm, ei Wasserfüllung muss daher die Wellenlänge mit dem Verältnis 9 : 1,41 der Quadratwurzeln aus den Dielektricitätsonstanten des Wassers und des Petroleums [1]) multiplicirt werden. aher ergiebt sich

$$^1/_2 \lambda = 360 \cdot \frac{9}{1{,}41} = 23 \text{ m}.$$

ie Uebereinstimmung dieser Zahl mit der berechneten (22 m) uss als gute bezeichnet werden, besonders in Anbetracht der atsache, dass wegen der Begrenzung der Wasserfüllung des ndensators (vgl. Fig. 2, p. 295), seine Capacität um etwas niger zunehmen muss, als der Dielektricitätsconstante des assers entspricht (zumal da der Plattenabstand $d = 9{,}6$ mm mlich bedeutend war), sodass $^1/_2 \lambda$ etwas kleiner als 23 m wesen sein muss, und dass die berechnete Zahl $^1/_2 \lambda = 22{,}0$ m shalb etwas zu klein berechnet ist, weil $w/r = {}^1/_{17}$ ist, und cht $^1/_{20}$, wie Tabelle p. 322 voraussetzt.

Die hier angewandte Methode, die Badflüssigkeit des rregercondensators C zu verändern, ist allgemein bequem zuwenden, wenn man die Periode in grossen Intervallen riiren will.[2]) Bei Luftfüllung und 5 cm Plattendistanz des ndensators C beträgt $\lambda = 300$ cm $= 3$ m, bei Wasserfüllung d 1 mm Plattendistanz von C beträgt $\lambda = 13300$ cm $= 133$ m. letzterem Falle muss man wegen der grossen Capacität

---

Schlagweite des Teslatransformators. Der Grund liegt offenbar darin, s durch die Leitfähigkeit des Wassers die Spannung zwischen den regerkugeln nie sehr hoch wird, da sie bei direct angelegtem Inductum nur verhältnismässig langsame Zufuhr erhält. Bei Zwischenaltung eines Teslatransformators setzt diese Spannung plötzlich ein d wird dann durch die Leitfähigkeit des Wassers nicht momentan so rk erniedrigt, dass nicht doch ein Erregerfunke zu stande kommen kann.

1) Die Dielektricitätsconstante des Petroleums ist nach Anm. 2 auf 800 gleich 1,98 gefunden worden.

2) Eine solche Methode ist von E. Marx (Sächs. Ber. math.-phys. ., Sitzung v. 21. October 1901) als bisher fehlend hingestellt worden.

von C nur ein genügend kräftiges Inductorium und Teslatransformator verwenden, damit überhaupt ein Funkenspiel zur oscillatorischen Entladung von C zu stande gebracht werden kann. — Wenn man die Primärleitung aus einem grösseren Kreise aufbaut, als es hier geschehen ist (21 cm Durchmesser), kann man natürlich die Wellenlänge noch weiter steigern.

14. *Oberschwingungen von Spulen.* Dieselben können nach der dargelegten Methode leicht constatirt werden mit genügend langen Spulen. Bei einer Spule[1]) auf Ebonitvollcylinder von $2r = 2{,}83$ cm, $h = 11{,}52$ cm, d. h. $h/2r = 4{,}07$ ergaben sich drei Resonanzeinstellungen des Condensators C, die erste (kräftigste Resonanz) ergab die Wellenlänge:

$$^1/_2\,\lambda = 771 \text{ cm (Grundschwingung)},$$

die zweite:

$$^1/_2\,\lambda_1 = 466 \text{ cm (1. Oberschwingung)},$$

die dritte:

$$^1/_2\,\lambda_2 = 351 \text{ cm (2. Oberschwingung)}.$$

Dass dies Oberschwingungen waren, konnte leicht constatirt werden, indem die Vacuumröhre an der Spule entlang geschoben wurde. Es ergaben sich bei Einstellung des Condensators C auf $^1/_2\,\lambda = 466$ cm zwei Nullstellen der Spule, an denen die Vacuumröhre nicht leuchtete.[2])

Bei der zweiten Oberschwingung ergaben sich drei Nullstellen, eine in der Mitte der Spule, und zwei um je 1 cm vom Spulenende entfernt. Diese Distanz ist kleiner, als der Hälfte der Distanz zweier Nullstellen entspricht ($4{,}76 : 2 = 2{,}4$ cm), die Potentialknoten teilen also die Spule nicht in gleiche Intervalle von je $^1/_4\,\lambda$.

Für eine andere Spule von $2r = 2{,}76$ cm, $h = 5{,}6$ cm, d. h. $h/2r = 2{,}02$, $n = 114$, $\delta = 0{,}4$, $g = 0{,}5$, $l = 994$ cm ergab sich

$$^1/_2\,\lambda = 1102 \text{ cm (Grundschwingung)},$$

$$^1/_2\,\lambda_1 = 651 \text{ cm (1. Oberschwingung)}.$$

---

1) Es war $n = 107$, $\delta = 1$ mm, $g/\delta = 1{,}09$, $l = 958$ cm.

2) Bei intensiverer magnetischer Koppelung, die man einfach durch Annäherung der Spule an den Erreger erhält, leuchten die Spulendrähte selbst. Die Knoten der Potentialschwankung kennzeichnen sich dann durch Dunkelstellen an der Spule. Dies ist dieselbe Erscheinung, welche in grösserem Maassstabe kürzlich A. Seibt (Elektrotechn. Zeitschr. 1902. p. 411. Heft 19; Dissert. Rostock 1902) beschrieben hat.

Die Oberschwingungen sind also nicht harmonisch zur Grundschwingung (offenbar wegen der intensiven magnetischen Koppelung der einzelnen Teile, in die sich eine Spule bei einer Oberschwingung teilt). Das Verhältnis der Schwingungszahlen von Grundschwingung zu den Oberschwingungen hängt etwas von $h/2r$ ab, denn es ist

	$h/2r = 4{,}1$	$h/2r = 2{,}0$
$\lambda : \lambda_1$	1,65	1,69

15. *Vergrösserung der Periode von Drahtspulen durch angelegte Capacität.* Wurde an die auf Rotbuchenkern gewickelte Spule der Parameter:

$h/2r$	h	$2r$	g	n	δ	l	$^1/_2\lambda$
5	15	3	3,16	48	1	461	347

an das eine Drahtende eine Messinghohlkugel von 7,8 cm äusserem Durchmesser angelegt, so vergrösserte sich die Wellenlänge von $^1/_2\lambda = 347$ cm auf $^1/_2\lambda = 427$ cm. Zugleich rückte der Knoten des Potentiales von der Mitte der Spule um 3 cm nach dem Ende der Spule zu, an welches die Kugel angelegt war, d. h. der Potentialknoten war um 4,5 cm von diesem Spulenende und um 10,5 cm vom freien Spulenende entfernt. Die Lage des Potentialknotens wurde wiederum erkannt dadurch, dass ich die Vacuumröhre an der Spule entlang führte, während Resonanzschwingungen in der Spule erzeugt sind. Die Vacuumröhre leuchtet dann in der Knotenstelle des Potentiales nicht auf.

Ebenso vergrösserte sich die halbe Wellenlänge einer 9 cm langen Spule von 1,8 cm Durchmesser ($h/2r = 5$) von $^1/_2\lambda = 231$ cm auf $^1/_2\lambda = 314$ cm, wenn eine 18 cm grosse Messingscheibe an das eine Spulenende angelegt wurde.

Die Veränderung der Periode einer Spule durch an ein Ende angehängte Capacität kann in folgender Weise theoretisch abgeleitet werden:

Die Axenrichtung der Spule nehmen wir als z-Coordinate und setzen die Stromstärke i an einer beliebigen Stelle z der Spule

$$i = A \cdot \sin 2\pi \frac{t}{T} \cos \frac{\pi z}{2a}. \tag{11}$$

Bei $z = 0$ liegt dann der Strombauch, d. h. der Potentialknoten, bei $z = a$ liegt der Stromknoten, d. h. der Potentialbauch. Dies ist das freie Ende der Spule, während bei $z = -a'$ eine Capacität C' angelegt sein möge. Bezeichnet man das Potential der Spule an einer beliebigen Stelle z mit V, so muss an dem Spulenende $z = -a'$, an welchem das Spulenpotential identisch ist mit dem Potential auf der angelegten Capacität, die Bedingung erfüllt sein:

$$i = -C' \frac{\partial V}{\partial t} \quad \text{für} \quad z = -a', \tag{12}$$

wenn die positive Stromrichtung nach der positiven z-Axe gerechnet wird, d. h. von C' fortgerichtet.

Bezeichnet man nun die auf der Länge dz der Spule an einer beliebigen Stelle z vorhandene elektrische Ladung durch $e \,.\, dz$, so muss diese dadurch entstehen, dass an dieser Stelle weniger Strom austritt, als eintritt. Daher entsteht die Relation:

$$-\frac{\partial i}{\partial z} = \frac{\partial e}{\partial t}. \tag{13}$$

Andererseits ist für jede Stelle z der Spule

$$e = \mathfrak{C} \,.\, V, \tag{14}$$

wenn $\mathfrak{C}$ die Capacität der Längeneinheit der Spule ($dz = 1$) an der Stelle z bedeutet. Aus (11), (13) und (14) gewinnt man

$$\mathfrak{C} \frac{\partial V}{\partial t} = A \sin 2\pi \cdot \frac{t}{T} \cdot \frac{\pi}{2a} \sin \frac{\pi z}{2a}, \tag{15}$$

und daher ergiebt (12) die Bedingung:

$$\cos \frac{\pi a'}{2a} = \frac{C'}{\mathfrak{C}} \cdot \frac{\pi}{2a} \sin \frac{\pi a'}{2a}, \tag{16}$$

oder

$$\frac{\pi}{2a} \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{2} \frac{a'}{a} = \frac{\mathfrak{C}}{C'}. \tag{17}$$

Diese Gleichung kann zunächst dazu benutzt werden, um bei beobachteten a und a' die Capacität $\mathfrak{C}$ der Längeneinheit der Spule zu finden. In dem oben angeführten Falle war z. B. $a = 10{,}5$, $a' = 4{,}5$, $C' = 3{,}9$ cm (gleich Radius der Messingkugel). Daher folgt aus (17)

$$\mathfrak{C} = 3{,}9 \cdot \frac{\pi}{21} \operatorname{tg} 38{,}5^0 = 0{,}465,$$

r die Capacität der Längeneinheit der Spule an der Stelle
$= \pm 4{,}5$ cm.

Nun ist nach der Formel (7) oben p. 327 die ganze
apacität C einer Spule der Länge $h = 2a'$ gegeben. Diese
apacität C verteilt sich auf die Länge $a' = h/2$, jedoch nicht
eichmässig, sondern die Elemente dz der Spule haben um
mehr Gewicht, je weiter sie vom Potentialknoten entfernt
nd. Die Capacität $\mathfrak{C}$ der Längeneinheit der Spule an der
telle $z = a'$ wird also dadurch erhalten, dass die ganze Capa-
tät C dividirt wird durch eine Länge, die kleiner als a' sein
uss, nämlich durch die Länge

$$\int_0^{a'} dz \sin \frac{\pi z}{2a'} = \frac{2}{\pi} a'.$$

aher wird nach (7):

$$\mathfrak{C}_{(z=a')} = \frac{C}{a'} \cdot \frac{\pi}{2} = \alpha \pi \frac{r}{a'} \frac{2 + \left(\frac{2a'}{r}\right)^2 + \left(\frac{r}{2a'}\right)^2}{10 + 4\left(\frac{2a'}{r}\right)^2 + 3\left(\frac{r}{2a'}\right)^2}. \tag{18}$$

In unserem Falle ist $\alpha = 1{,}8$ [1]), $r = 1{,}5$, $a' = 4{,}5$, daher

$$\mathfrak{C} = 0{,}465,$$

h. der berechnete Wert stimmt genau mit dem aus den
eobachtungen gewonnenen. Wenn nun auch diese genaue
ebereinstimmung etwas zufällig sein mag, so zeigt es doch,
ss Formel (18) zur Taxirung der Spulencapacität der Längen-
nheit brauchbar ist.

Die theoretische Berechnung der Veränderung von $^1/_2\,\lambda$
ner Spule durch einseitig angehängte Capacität gestaltet sich
ıher nun so, dass man zunächst aus (17) und (18) und ge-
ıbener Gesamtlänge $a + a'$ der Spule die Grösse a berechnet,
h. die Lage des Potentialknotens. Nun ist $^1/_2\,\lambda$ sehr ein-
ch durch die Ueberlegung zu finden, dass die Spule dieselbe
eriode haben muss, wie eine freie Spule der Gesamtlänge
$= 2a$.

---

1) Zu berechnen aus Tabelle p. 329.

Daher ist allgemein die Eigenwellenlänge λ' bei angeh
Capacität C':

$$(19) \qquad {}^1/_2\,\lambda' = l \cdot \frac{2a}{h} \cdot f(2a/2r,\ g/\delta,\ \varepsilon),$$

und

$$(20) \qquad \frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{2a}{h} \cdot \frac{f(2a/2r,\ g/\delta,\ \varepsilon)}{f(h/2r,\ g/\delta,\ \varepsilon)},$$

wobei f aus den oben p. 322 u. 323 angegebenen T zu entnehmen ist, und h die Spulenhöhe bedeutet. stets grösser als h ist, *so wird also die Periode ein durch an einem Ende angelegte Capacität C' stets vergröss stets (d. h. selbst bei $C' = \infty$, $a = h$) um weniger als das l* da $f(2a/2r) < f(h/2r)$.

Bei unserer Spule war $2a = 21$, $2r = 3$, $h = 15$,

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{21}{15} \cdot \frac{0{,}70}{0{,}78} = 1{,}26,$$

während beobachtet wurde $\lambda'/\lambda = 1{,}23$.

Wenn die angelegte Capacität C' sehr klein ist, $a' = a(1-\zeta)$, wo ζ eine kleine Zahl ist. Dann wird n

$$(21) \qquad C' = \mathfrak{C} \cdot \frac{2a}{\pi} \operatorname{tg} \frac{\pi}{2}\zeta = \mathfrak{C} \cdot a\,\zeta = \mathfrak{C} \cdot \frac{h\zeta}{2},$$

falls h die Spulenhöhe ist.

Ferner ist

$${}^1/_2\,\lambda = f \cdot l, \quad {}^1/_2\,\lambda' = f \cdot l \cdot 2a/h,$$

d. h.

$$\lambda' : \lambda = 2a : h,$$

oder da $a + a' = h$ ist, so folgt

$$2a - a\zeta = h = 2a(1 - \tfrac{1}{2}\zeta),$$

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = 1 + \tfrac{1}{2}\zeta, \quad \tfrac{1}{2}\zeta = \frac{\lambda'}{\lambda} - 1.$$

Daher ergiebt (21):

$$(22) \qquad C' = \mathfrak{C} \cdot h\left(\frac{\lambda'}{\lambda} - 1\right),$$

oder, wenn man den Wert $\mathfrak{C}$ nach (18) benutzt und h gross gegen $2r$ (Spulendurchmesser) ist:

$$(23) \qquad C' = \frac{a\pi}{4} \cdot 2r\left(\frac{\lambda'}{\lambda} - 1\right).$$

Durch diese Gleichungen kann man bequem sehr kleine apacitäten bestimmen, z. B. die Capacitätsvermehrung einer acuumröhre durch intensives Leuchten.

Z. B. ergab eine Spule ohne Kern von 100 Windungen on 1 mm dickem blanken Kupferdraht der Höhe $h = 30$ cm nd des Durchmessers $2r = 1{,}7$ cm den Wert $^1/_2 \lambda = 277$ cm ei schwachem Leuchten der an ein Spulenende gelegten Vacuum-hre, dagegen den Wert $^1/_2 \lambda' = 286$ cm bei starkem Leuchten gl. oben p. 297). Daher ist die Capacitätsvermehrung der nutzten Röhre durch starkes Leuchten, da hier α etwa eich 2 zu taxiren ist:

$$C' = r\pi \cdot \frac{9}{277} = 0{,}09 \text{ cm}.$$

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

(Eingegangen 26. Juni 1902)

4. *Ueber die Capillarität der Lösungen; von Joh. Mathieu.*

(Auszug aus der Bonner Dissertation.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der höchst merkwürdigen Erscheinung, dass sich in Membranen, wenn sie in eine Salzlösung tauchen, eine Lösung herstellt, deren Concentration geringer ist als die der umgebenden Lösung. Diese Thatsache wurde zuerst von Physiologen beobachtet.

Nachdem Sömmering und Brücke teils experimentell, teils theoretisch dieses Verhalten zu ergründen versucht hatten, widmete Ludwig dem Problem eine eingehendere Forschung. Dieser[1]) lieferte den experimentellen Nachweis, dass tierische Blase aus Salzlösung verdünnte Lösung imbibirt durch folgenden Versuch: „Wenn man in einer gesättigten kalten Lösung von chemisch reinem Kochsalz eine wohl ausgewaschene und lufttrockene Blase sich in einem mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Glase imbibiren lässt, so vermag die Blase der Lösung so viel Wasser zu entziehen, dass bald eine bedeutende Krystallisation von NaCl entsteht.“ Ludwig stellte auch quantitative Versuche an. Er tauchte die Häute in eine Salzlösung von bekannter Concentration, presste die imbibirten Häute aus und untersuchte die ausgepresste Lösung auf ihren Salzgehalt. Auf diese Weise stellte er den Procentgehalt der Verdünnung fest.

Auffallend ist es, dass Physiker sich nicht eingehender mit dieser höchst bemerkenswerten Eigenschaft der Membranen befasst haben, und dies um so mehr, als bei einer Theorie der Capillarität von Lösungen diese Erscheinung, wie weiter unten besprochen werden wird, eine wichtige Rolle spielt. Ich will hier schon vorausschicken, dass es nicht angängig ist, Capillarconstanten durch Messung von Steighöhen zu ermitteln.

1) K. Ludwig, Zeitschr. für rationelle Medicin von Henle und Pfeufer 8. p. 19. 1849.

Die Untersuchung richtet sich hauptsächlich darauf, Anltspunkte zu finden für die Messung der eintretenden Conntrationsunterschiede. Der Grad der Verdünnung liesse sich durch chemische Analyse ermitteln, vorausgesetzt, dass man e nötige Quantität Flüssigkeit aus den Poren erhalten kann, s meistens nicht der Fall ist. Ich suchte die Concentrationsterschiede auf elektrochemischem Wege zu bestimmen. Die eorie, die zu Grunde liegt, ist folgende. Denkt man sich nen Thoncylinder von der Art, wie er im Daniellelement geaucht wird, und füllt ihn mit Quecksilber an, taucht ihn nn in eine Salzlösung, so wird in die Poren des Thonlinders die Lösung eintreten. Die Concentration derselben rd geringer sein als die der äusseren Lösung. Das Queckber wird mit der Lösung in den Poren auf diese Weise in rührung treten. Stellt man nun in dieselbe Lösung ein lasnäpfchen mit Quecksilber, so hat man mit diesem System e Anordnung einer Concentrationskette. Verbindet man also rch einen Metalldraht die beiden Quecksilbermassen, so wird dem so gebildeten Kreise ein Strom fliessen, dessen elektrootorische Kraft messbar ist. Aus dieser kann man dann f die Concentrationen schliessen. Hat man nämlich eine ncentrationskette, deren eine Lösung die Concentration der en gebrauchten Salzlösung besitzt, verdünnt dann die andere sung so lange, bis die vorhin gemessene Kraft auftritt, so nn man den Schluss ziehen, dass in den Poren des Thonlinders sich eine Lösung befand von derselben Concentration ie die der verdünnten der Concentrationskette. Dabei ist rausgesetzt, dass allgemein an der Quecksilberfläche die ncentration nicht wesentlich geändert wird.

Untersucht wurden: Thonzellen, Thonplatten, Pergamentpier und Schweinsblase.

Zum besseren Verständnis will ich schon an dieser Stelle rz die Ergebnisse der Arbeit andeuten:

In capillaren Räumen stellen sich bei der Untersuchung ktrolytischer Lösungen solche von anderer Zusammensetzung r. Es treten Concentrationsunterschiede auf, die eine bechtliche Grösse erreichen je nach der Feinheit der capillaren ume.

Ein ferneres Ergebnis ist der Nachweis, dass die Gleichung

der Capillarconstante, welche eine Beziehung liefert zwischen Steighöhe und Radius, auf Lösungen nicht anwendbar ist.

Die elektromotorischen Kräfte wurden nach der Compensationsmethode gemessen. Als constante Kraft diente ein Normal-Westonelement, dessen Temperaturcoefficient vollkommen zu vernachlässigen war. Der Haupt- und Galvanometerstromkreis konnten durch einen Doppelstromschlüssel gleichzeitig geöffnet und geschlossen werden. Das benutzte Galvanometer war ein Spiegelgalvanometer von Edelmann nach dem Princip von Deprez-d'Arsonval.

Erster Teil.

Versuche mit Membranen.

A. Membranen in Normal-SO_4Cd-Lösung.

a) Thonzellen.

Die benutzten Thonzellen waren in ihrem oberen Teile innen und aussen mit einer Glasur versehen, sodass Flüssigkeit nur im unteren Teile diffundiren konnte. Die ganze Zelle war 8,5 cm, der unglasirte Teil 5 cm lang. Die innere Weite betrug 13 mm. Die Dicke der Wand schwankte sehr. Während z. B. die Wand an der einen Seite nur 1,5 mm dick war, hatte die andere Seite eine Wandstärke von 4,5 mm. Die Dicke des Bodens variirte zwischen 10 und 15 mm.

Da die Quecksilbersalze mit Ausnahme von NO_3Hg zum Teil in Wasser unlöslich sind, zum Teil sich ihre Lösungen bei Berührung mit Hg zersetzen, so wurde zuerst eine Normallösung von SO_4Cd und 3 proc. Cd-Amalgam gebraucht. Die Zelle wurde mit Amalgam so hoch angefüllt, dass es noch ca. 1 cm innerhalb des glasirten Teiles stand. Die Thonzelle wurde dann mittels eines festanschliessenden Gummiringes, die eigens zu diesem Zwecke angefertigt worden waren, in einen Ebonitdeckel gehängt und in die SO_4Cd-Lösung getaucht, die sich in einem Becherglase befand. Auf dem Boden desselben stand ein kleines Glasnäpfchen mit demselben Amalgam. Durch einen Gummistopfen mit einer Durchbohrung, durch welche die eine Elektrode führte, wurde die Thonzelle geschlossen. Als Elektroden dienten Platindrähte, die in enge Glasrohre eingeschmolzen waren. Die andere Elektrode tauchte in das

n, welches sich in dem Näpfchen befand. Fig. 1 zeigt ment im Querschnitt. Stets war die Elektrode in der le negativer Pol. In den folgenden ı sind die gemessenen Kräfte in gegeben. In der ersten Columne die Tage, an welchen die Kräfte n wurden, in der zweiten die grösste der dritten Columne die kleinste ın dem betreffenden Tage. Am) einer jeden Tabelle steht das Ver- der Concentrationen der äusseren die gleich 1 gesetzt ist, und der in den Poren. Die letztere ist 'ergleich mit wirklich gemessenen rationsketten gefunden, wie später es weiteren ausgeführt werden wird. Der Berechnung erste Wert in jeder Tabelle zu Grunde gelegt.

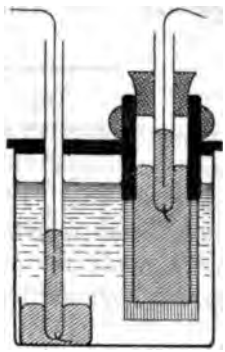


Fig. 1.

Erste Thonzelle (roter Thon).

se Thonzelle zeigte in den ersten 14 Tagen erhebliche :ungen; darauf wurden folgende Werte beobachtet:

Tag	E.M K.	
15.	0,000 23	—
16.	0,000 30	0,000 27
17.	0,000 30	0,000 26
18.	0,000 36	0,000 30
19.	0,000 30	0,000 26
22.	0,000 32	0,000 26
23.	0,000 36	0,000 31
24.	0,000 37	0,000 35
25.	0,000 32	0,000 26

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,96.

ı den anderen Thonzellen will ich nur den Durch- wert anführen. Eine zweite Zelle ergab eine elektro- :he Kraft von 0,000 25 Volt und eine dritte 0,000 28 Volt. hältnis der Concentrationen ist hier 1 : 0,96 bez. 1 : 0,97. i diesen Versuchen stieg Lösung zwischen Thonwand algam in die Höhe und verdunstete, sodass schliesslich erfläche des Amalgams mit einer Salzschicht bedeckt

war. Um dieses Steigen der Lösung zu verringern, w das Amalgam in der Zelle unter Druck von 40—50 g gesetzt. Das Amalgam in der Zelle war — Pol.

Vierte Thonzelle.

Tag	E.M.K.	
1.	0,000 29	0,000 28
8.	0,000 23	0,000 21
9.	0,000 27	—
10.	0,000 26	0,000 23
11.	0,000 26	0,000 24
12.	0,000 25	0,000 24
13.	0,000 33	0,000 25
14.	0,000 31	0,000 28

etc.

Bei Anwendung von Druck blieb die Kraft constant

b) Thonplatten.

Die zweite Reihe der Versuche erstreckte sich auf T platten. Sie bestanden aus der sogenannten Pukall' Masse. Ihr Durchmesser betrug 5 cm und ihre Dicke 1,5 Sie wurden mit Siegellack an das eine Ende eines Glascyli angekittet, der an beiden Enden abgeschliffen war. D Cylinder wurde mittels eines Gummiringes in eine Ebonit gehängt und dann in ein Becherglas getaucht, welches Teil mit Normal-SO_4Cd-Lösung gefüllt war. Um V reinigungen zu verhindern, wurde der Glascylinder obe einem Kork verschlossen, durch welchen die eine Elek führte. Das Amalgam im Cylinder war stets — Pol. Ich auch hier nur eine Tabelle vollständig anführen.

Erste Thonplatte.

Tag	E.M.K.	
1.	0,004 23	—
4.	0,000 63	—
5.	0,000 51	0,000 50
8.	0,000 57	0,000 53
9.	0,000 60	0,000 59
10.	0,000 60	0,000 54

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,68.

Eine zweite Thonplatte ergab einen Wert von 0,004 00 Volt nd eine dritte 0,002 50 Volt. Das Verhältnis der Conentrationen ist 1 : 0,64 bez. 1 : 076.

c) Pergamentpapier.

Gebraucht wurde gewöhnliches käufliches Pergamentpapier.)asselbe erwies sich nicht so geeignet wie Thonplatten. Die inzelnen Stellen in demselben Bogen verhielten sich ganz verchieden. Runde Scheiben wurden ausgeschnitten, in destillirtem Wasser gekocht und in derselben Weise wie die Thonplatten uf einen Glascylinder festgekittet. Das Amalgam im Cylinder war stets — Pol.

1. Versuch.

Tag	E.M.K.	
1.	0,021 00	0,012 00
2.	0,000 44	—
3.	0,000 16	0,000 07
4.	0,000 15	0,000 13
	etc.	

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,10.

Ein zweites und drittes Stück ergaben 0,011 00 bez. 0,0195 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,30 bez. 1 : 0,12.

d) Schweinsblase.

Zum Schlusse wurde noch Schweinsblase untersucht. Dieselbe wurde ganz frisch zwei Tage lang mit Alkohol ausgezogen, darauf mit destillirtem Wasser ausgewaschen und über ein Becherglas ausgespannt und getrocknet. Eine runde Scheibe wurde wie bei Waschleder auf einen Glascylinder aufgekittet. Die Lage der Blase, d. h. ob die innere oder äussere Seite gegen die Lösung oder gegen das Amalgam gerichtet war, konnte ich unberücksichtigt lassen. Denn wie Matteuci und Cima[1]) gefunden haben, ist dies auf die Resultate von grossem Einfluss nur bei frischen Membranen, die entweder von noch lebenden oder kurz vor dem Experiment getöteten Tieren ge-

1) C. Matteuci u. A. Cima, Ann. de chim. et phys. 13. p. 82 u. 1845. Uebersetzt in Haeser's Archiv 1845.

nommen werden. Bei getrockneten und wieder aufgewe Membranen fanden sie die Lage ohne Einfluss. Das Am im Glascylinder war — Pol.

1. Versuch.

Tag	E.M.K.	
1.	0,025 00	0,017 60
2.	0,003 20	0,000 67

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,06.

Ein zweites und drittes Stück ergaben 0,008 50 0,020 50 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,39 1 : 0,10.

B. Membranen in NO_3Hg-Lösung.

Die bisher untersuchten Membranen wurden gleichfa bei 18° C. gesättigter NO_3Hg-Lösung untersucht. Da w mir zunächst auffallend, dass Des Coudres[1]) bei der U suchung elektromotorischer Kräfte zwischen verschiede krümmten Hg-Elektroden in NO_3Hg-Lösung so kleine W beobachtet hatte. Die Werte, die Des Coudres erhielt, w von der Grössenordnung 10^{-6}, während ich Kräfte vo Grössenordnung 10^{-4} beobachtete. Ich wiederholte da die Des Coudres'schen Versuche. Das Pergamentpapier w vorher in destillirtem Wasser ausgekocht und darauf getro Die eine Hg-Elektrode stand unter einem Druck von 40 cm Diese war — Pol. Der Anfangswert betrug 0,015 Volt, aber am ersten Tage bis auf 0,000 115 Volt. Am zw Tage wurde noch eine Kraft von 0,000 090 Volt beoba Des Coudres erhielt bei diesem Druck nur eine Kraf 0,000 009 5 Volt. Bei einem zweiten Versuche, wo der D 10 cm Hg betrug und wo ebenfalls das Hg unter Druck - war, ergab sich ein Anfangswert von 0,02 Volt, der am s Tage bis 0,000 245 Volt sank. Am zweiten Tage war eine Kraft von 0,000 088 Volt vorhanden. Wahrsche hatte Des Coudres noch längere Zeit gewartet, ehe er Messungen vornahm.

1) Th. Des Coudres, Wied. Ann. **46**. p. 294. 1892.

Bei dem Versuche mit der Thonzelle, wo Druck angewendet worden war, konnte ich daher im Vergleich zu den grossen Kräften, die ich erhielt, die Des Coudres'schen Kräfte vollkommen vernachlässigen.

Im allgemeinen wurden bei den Versuchen mit NO_3Hg-Lösung eindeutige Resultate nicht erzielt. Die Elektrode an der Membran war bald —, bald + Pol, was ich nicht zu erklären vermochte.

Aus diesen Versuchen konnte ich den Schluss ziehen, dass bei tierischen Membranen sowie bei Pergamentpapier, besonders wenn man grössere Stücke zur Untersuchung benutzt, es schwer halten wird, übereinstimmende Werte zu erhalten. Denn durch den einseitigen Druck des Amalgams im Cylinder wird die Membran zu sehr ausgedehnt, es findet eine Durchbiegung derselben statt. Dadurch wird eine Erweiterung der Poren, die ja die Hauptrolle spielen, eintreten, sodass diese zum Schlusse ganz verschieden sind von den ursprünglich vorhandenen Poren. Von übereinstimmenden Resultaten kann dann natürlich keine Rede mehr sein. Ferner ist das Anschwellen tierischer Membranen zu berücksichtigen, wenn sie sich in Flüssigkeit befinden. Bei Thonplatten wird auch ein Uebelstand vermieden. Um zu Gesetzmässigkeiten zu gelangen, muss man die verschiedensten Substanzen, z. B. Lösungen mit derselben Membran untersuchen; denn wie experimentell gezeigt worden ist, verhalten sich auch Stücke aus derselben Blase ganz verschieden. Da solche Versuche sich aber über Wochen hinaus erstrecken, so wird bei einer tierischen Membran sich in dieser Zeit die Beschaffenheit ändern; durch das häufige Abtrocknen können Verletzungen eintreten, von der stets aufgeweichten Membran lösen sich Teilchen ab, auch kann je nach der Lösung, in welcher die Membran eintaucht, eine chemische Zersetzung eintreten. Bei Thonplatten sind diese Missstände ausgeschlossen.

Nach diesen Betrachtungen wird man es wohl verstehen können, wenn Fick[1]) den Wunsch ausspricht nach einem constanteren und einfacheren Material zu den Versuchen als sie so sehr veränderlichen und complicirt gebauten tierischen Membranen.

1) A. Fick, Pogg. Ann. 94. p. 86. 1855.

Zweiter Teil.
Versuche mit Capillaren.

Weil ich einerseits das Verhalten von NO_3Hg-Lösung
gründen wollte, anderseits auch zu der Ueberzeugung gekom
war, dass die Verhältnisse für eine vollständige Erklärung a
Vorgänge zu complicirt waren, beschloss ich, die vorher
schriebenen Versuche mit einer einzigen Capillare anzustell

Versuchsanordnung.

Ein Thermometerrohr wurde gereinigt, getrocknet
dann zu einer feinen Spitze ausgezogen. Der ausgezog
Teil wurde an das eine Ende eines ca. 80 cm langen Gl
rohres vom 5 mm innerer Weite angeschmolzen. Dieses R
wurde zum Teil mit Hg gefüllt und die Capillare durch Vari
des Druckes auf ihre Empfindlichkeit geprüft, d. h. auf
sofortige Reagiren der Stellung des Hg-Meniscus auf Dru
änderungen. Um den Druck beliebig variiren zu kön
hatte ich mir einen zweckentsprechenden Apparat constru

Die Kräfte wurden in derselben Weise gemessen, wie
ersten Teile der Arbeit. Bei dem ungeheuer grossen Wid
stande in der Capillare zeigte sich das Galvanometer
Edelmann nicht empfindlich genug. Es wurde deshalb
Galvanometer von Dubois-Rubens benutzt, welches mit d
leichtesten Gehänge versehen wurde. Um das Instrument
Erschütterungen zu schützen, wurde es in Gummi aufgehä
Diese Vorrichtung erwies sich als zweckmässig. Bei nicht
grossen Erschütterungen konnte gemessen werden.

Capillaren.

Die Capillaren zog ich aus den verschiedensten Sorten
Capillarrohren, nahm aber schliesslich Thermometerrohr von 5
Dicke, dessen innere Oeffnung einen Radius von ca. 0,077
hatte. Ich kittete sie mit Schellack an das Glasrohr an.

Die Capillaren tauchten in ein Gefässchen von 2
innerer Weite, in welches unten seitlich ein Platindraht
geschmolzen war. Um die Verdunstung zu verhindern, wu
es mit einem Gummistopfen mit doppelter Durchbohrung
schlossen. Durch die eine Durchbohrung ging die Capill
durch die andere führte ein kleines Glasröhrchen, du
welches die Luft im Inneren des Gefässchens mit der äuss

uniciren konnte (Fig. 2). Die Capillaren wurden mit Mikroskop beobachtet, in welchem sich eine Scala befand 0 Teilstrichen, die je 0,2 mm voneinander entfernt waren. ls Elektrolyt diente eine annähernd gesättigte g-Lösung. Wie die chemische Analyse erraren in 1000 ccm Wasser 137,300 g Salz . Diese Lösung wird für die Folge mit bezeichnet. Unter Lösungen von der Contion $c = {}^1/_2$ bez. ${}^1/_3$ verstehe ich Lösungen, Concentration ${}^1/_2$ bez. ${}^1/_3$ mal so gross ist wie r Lösung $c = 1$. Das Vorhandensein freier war ausgeschlossen, weil sich in sämtlichen gen Hg befand und die Lösungen öfters ittelt worden waren. Es wurde nur Hg imum per Elektrolyse gebraucht. Amalmit einer entsprechenden Salzlösung konnten nicht geht werden, weil neben der Verdünnung der Lösung auch olche des Amalgams in der Capillare auftreten würde. leich bei den Vorversuchen machte ich die Erfahrung, die Capillare in der NO_3Hg-Lösung nach einiger Zeit mehr so empfindlich war wie anfangs. Dasselbe hatte ald auch schon beobachtet. Wenn der Meniscus einen n einem bestimmten Punkte gestanden hatte, so musste, eine Stellung zu verändern, ein grösserer Druck andet werden als tags zuvor. Es schien, als ob der Menisn der betreffenden Stelle festgehalten würde. Diese Erung hat ihren Grund jedenfalls darin, dass die Lösung n capillaren Raume zwischen Glaswand und Hg in die steigt. Wie sehr dies geschieht, zeigt folgende Betung. Ich hatte einmal das Hg tropfen lassen, bis slich nur noch ein Druck von ca. 5 cm Hg auf der are stand. Nach einigen Tagen bemerkte ich, dass g emporgestiegen war und in einer Höhe von ca. 4 cm dem Hg stand. Nachträglich fand ich, dass diese Erung schon lange durch Jerichau[1]) und Liebig[2]) bet worden war.

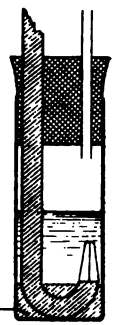


Fig. 2.

E. B. Jerichau, Pogg. Ann. **34.** p. 613 ff. 1835.

J. Liebig, Untersuchungen über einige Ursachen der Säftening im tierischen Organismus. p. 44. Anmerk. Braunschweig 1844.

Das Steigen der Lösung habe ich schon mit dem Mikroskop beobachten können. Der Hg-Faden in der Capillare zeigte nämlich einen eigentümlichen Glanz, der von der Feuchtigkeit herrührte und den ich gleich bei Beginn des Versuches nicht wahrnahm. Eine Capillare, die auf diese Weise weniger empfindlich geworden war, konnte auch nicht durch noch so langes Tropfenlassen des Hg auf ihren früheren empfindlichen Zustand zurückgebracht werden.

Die Bestimmung des Radius durch das Gewicht eines Hg-Fadens war hier ausgeschlossen. Zur Messung benutzte ich ein Mikroskop und den Widerstand eines Hg-Fadens in der Capillare.

1. *Mikroskop.* Es stand mir ein ausgezeichnetes Instrument zur Verfügung. Ich konnte bis auf eine 850fache Vergrösserung gehen. Eine geeichte Scala gestattete, sofort die Grösse der zu messenden Länge abzulesen.

2. *Widerstand.* Die Bestimmung des Widerstandes ergab den Durchschnittsradius. Benutzt wurde die Wheatstone'sche Brückenmethode, Inductorium und Telephon.

a) Capillarelektrometer.

Die Messungen wurden in der Weise vorgenommen, dass zunächst etwas Hg aus der Capillare herausgepresst, dann der Meniscus so weit zurückgezogen wurde, dass er 1 mm vom Ende der Capillare abstand. Im Vergleich zu den relativ grossen Werten, die ich erhielt, konnte die Des Coudres'sche Kraft vollkommen vernachlässigt werden. Als Elektrolyt diente die oben definirte NO_3Hg-Lösung $c = 1$. Lösungen von geringerer Concentration konnten bei diesen Versuchen nicht gebraucht werden, weil der Widerstand zu gross war.

Nach jedem Tropfenlassen war das Hg in der Capillare + Pol. Bei jeder Capillare wurde etwas Hg durchgepresst, die Kraft gemessen und dies mehrmals wiederholt. In Tabelle I sind bei den einzelnen Capillaren die Werte angegeben und zwar stehen in der ersten Columne die Werte sofort nach dem Tropfenlassen, in der zweiten die Werte einige Minuten danach gemessen. Darauf blieb die Capillare ruhig stehen, und ab und zu wurde die Kraft gemessen. Die dann erhaltenen Werte stehen bei den einzelnen Capillaren in der Tab. II und zwar in

uft vergrösserten Dielektricitätsconstante umgeben ist. Im alle d) wurde der Draht nur durch vier dünne Holzspeichen stragen, dieser Fall entspricht daher einem nur in Luft egenden, nahezu geschlossenen Kreise.[1]) Auch für ihn ist f och um 6,5 Proc. grösser als 1, während für einen geraden lünnen Draht $f = 1$ ist. *Die halbe Eigenwellenlänge eines nahezu um Kreise geschlossenen dünnen*[2]) *Drahtes ist also um 6,5 Proc. grösser, als seine Länge.*

Die Vergrösserung der Periode eines geraden Drahtes durch Biegen zu einem Kreise ist wohl verständlich, da die Selbstinduction dadurch kaum merklich abnehmen wird, während die Capacität entschieden zunehmen muss.[3])

---

1) Die Distanz der Kreis- und Erregerebene betrug 65 cm und selbst dann war die Intensität der Schwingungen im Kreise noch so gross, dass die Vacuumröhre in 1 cm Abstand von dem einen Drahtende zur Leuchtbeobachtung aufgestellt wurde. — Auch wenn anstatt der Vacuumröhre das Funkenspiel zwischen den auf $^1/_2$ mm genäherten zugespitzten Drahtenden als Wellenindicator benutzt wurde, ergab sich derselbe Wert $^1/_2 \lambda = 259$ cm, wie mit der Vacuumröhre als Indicator. Dieselbe vergrössert also nicht merklich die Capacität des Drahtkreises (vgl. oben p. 296).

2) Dass bei den Verhältnissen des Versuches die Drahtdicke klein genug war, um den für f erhaltenen Wert als den für beliebig dünne Drähte geltenden anzusehen, folgt praktisch aus den Versuchen b) und c), bei denen f von δ unabhängig ist. Nach Abraham (l. c.) berechnet ich bei einem geraden Draht von 2,5 mm Dicke und 77 cm Länge $^1/_2 \lambda$ m 0,85 Proc. grösser als seine Länge l. Wenn beim kreisförmig gegenen Draht die Correction denselben Betrag hat, wie beim geraden raht, so würde daher für einen sehr dünnen Kreisdraht $f = 1{,}057$ zu tzen sein, und nicht 1,065. Ich bemerke aber, dass die Genauigkeit r λ-Vergleichung bei den Versuchen b) und c) $^1/_4$ Proc. war, daher lte ich den Wert $f = 1{,}065$ auch für unendlich dünnen Kreisdraht r richtig.

3) Biegt man dagegen den Draht zu zwei nahe bei einander verufenden Paralleldrähten, so wird wieder $f = 1$, wenn die Drähte gegend lang im Vergleich zu ihrer Distanz sind, weil dann die Selbstduction in gleichem Verhältnis verkleinert ist, wie die Capacität gechsen ist. Dies wurde constatirt an einer 423 cm langen Parallelleitung rahtdistanz 2,7 cm), welche $^1/_2 \lambda = 426$ cm ergab. Die Differenz 3 cm teht durch die Nähe ($2^1/_2$ cm) eines Holzmaasstabes. (Die Angaben r Tabellen sind von einem derartigen Fehler durch Nähe des Holzmaasstabes nicht beeinflusst.) — Bei der Biegung zu einem Kreise dagen sind nur die Enden der Drähte, welche Ladung, aber keinen Strom

Sofort nach dem Tropfenlassen wurde eine Kraft beobachtet von 0,003 30 Volt und einige Minuten später 0,003 43 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,30.[1])

Tabelle II.

Capillare 2.

Tag	E.M.K.	
1.	+0,003 31	+0,002 25
2.	+0,001 32	+0,000 82
3.	+0,000 30	−0,000 06
4.	−0,000 29	−0,000 22
5.	Null	—

Dritte Capillare.

Der Druck betrug 44 cm Hg. Der Radius war

$$r = \left\{ \begin{array}{l} 0{,}009\,79 \text{ mm durch Widerstand} \\ 0{,}009\,66 \text{ mm durch Mikroskop} \end{array} \right\} \text{ gemessen.}$$

Sofort nach dem Tropfenlassen ergab sich eine Kraft von 0,004 18 Volt und einige Minuten später 0,004 29 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,23.

Tabelle II.

Capillare 3.

Tag	E.M.K.	
1.	+0,004 20	+0,003 46
2.	−0,001 29	−0,000 37
3.	−0,000 36	−0,000 23
4.	−0,000 20	−0,000 05
5.	Null	—
6.	Null	—

Vierte Capillare.

Der Druck betrug 44 cm Hg. Der Radius war

$$r = \left\{ \begin{array}{l} 0{,}009\,25 \text{ mm durch Widerstand} \\ 0{,}009\,20 \text{ mm durch Mikroskop} \end{array} \right\} \text{ gemessen.}$$

Sofort nach dem Tropfenlassen wurde eine Kraft beobachtet von 0,000 5 30 Volt und einige Minuten später von 0,005 48 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,15.

1) Der Kürze wegen ist bei dieser Capillare sowie bei den folgenden die Tab. I fortgelassen und nur der Durchschnittswert angegeben.

Tabelle II.

Capillare 4.

Tag	E.M.K.	
1.	+0,005 30	—
2.	+0,002 65	+0,001 05
3.	+0,000 89	+0,000 86
4.	+0,000 84	+0,000 64
5.	+0,000 51	+0,000 30
6.	+0,000 25	—

Durch einen Stoss am Experimentirtisch tropfte die apillare, weshalb der Versuch abgebrochen wurde.

Wie man sieht, nimmt die Verdünnung in der Capillare it abnehmendem Radius zu, mit Ausnahme bei der zweiten pillare. Diese steht, was Feinheit der Oeffnung anbetrifft, erster Stelle, in Bezug auf die Verdünnung erst an dritter lle. Ob der Grund hierfür in dem Umstande zu suchen , dass die Capillare stark conisch war, oder darin, dass die ssorte eine andere war, weiss ich nicht. Jedenfalls zeigt ses Verhalten, dass der Beweis dafür, dass die Verdünnung m Radius der Capillare umgekehrt proportional ist, noch cht erbracht ist. Es müsste dies erst eine weitere Reihe n Versuchen darthun.

Betrachtet man die auftretende elektrometrische Kraft, so st sich von vornherein nicht absehen, ob dieselbe ausschliess- h vom Concentrationsunterschiede herrührt. Ich habe alle mög- hen Ursachen der beobachteten Kräfte in Erwägung gezogen d bin schliesslich zur Ansicht gelangt, dass die auftretenden röme jedenfalls Concentrationsströme sind. Wenn man die hönen Untersuchungen über Strömungsströme, wie sie von uincke[1]), Haga[2]), Clark[3]) u. a. untersucht worden sind, mnt, so wird die Vermutung nahegelegt, dass diese Ströme ch hier eine Rolle spielen könnten, indem ja, wie auch be- achtet, Flüssigkeit zwischen Hg und Glaswand strömt. Eine

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 107. p. 1 ff. 1859; 110. p. 38. 1860.
2) H. Haga, Wied. Ann. 2. p. 326 ff. 1877.
3) J. W. Clark, Wied. Ann. 2. p. 335 ff. 1877.

weitere Ueberlegung zeigt hingegen, dass die dadurch verursachten Kräfte ihren Ausgleich durch Localströme finden.

Bei der Berechnung der Concentrationsunterschiede bin ich demgemäss von der Annahme ausgegangen, dass ich es nur mit Concentrationsströmen zu thun habe, will aber doch bemerken, dass andere mir bisher noch unbekannte Kräfte nebenher auftreten können, wenn auch nur in geringem Maasse.

b)

Teils um die Des Coudres'schen Effecte auszuschliessen, teils um die verschieden gekrümmten Hg-Oberflächen zu beseitigen, construirte ich mir folgendes Elementchen, bei welchem die beiden Hg-Elektroden die gleiche Krümmung hatten.

An ein Glasgefäss von 2 cm innerer Weite, in welches unten ein Platindraht eingeschmolzen war, wurde 3 cm vom Boden ein 2,5 cm langes Seitenrohr angesetzt. Dieses war am freien Ende zugeschmolzen, besass aber eine Oeffnung, die nach unten gerichtet war. In diese wurde eine kleine Capillare eingekittet. Der Boden des Gefässes wurde mit Hg bedeckt und darüber NO_3Hg-Lösung gefüllt, bis diese mit dem Seitenrohr in gleicher Höhe stand. Ein kleines Glasnäpfchen, in welches unten auch ein Platindraht eingeschmolzen war, wurde mit Hg gefüllt und so gestellt, dass die Spitze der Capillare ein wenig in das Hg eintauchte (Fig. 3). Es wurde alles so regulirt, dass von keiner Seite ein Ueberdruck vorhanden war. Um die Verdunstung zu verhindern, wurde das Gefäss mit einem Gummistopfen verschlossen.

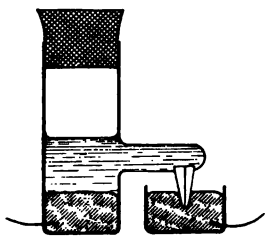


Fig. 3.

Auch nach Wochen wurde nicht die geringste Verdunstung beobachtet. Die Capillaren wurden aus Thermometerrohr gezogen. Der Versuch wurde so angestellt, dass etwas Lösung aus der Capillare herausgetrieben, mit Filtrirpapier aufgetrocknet und dann die Kraft gemessen wurde. Dies wurde ein paarmal wiederholt. Dieselbe Capillare wurde der Reihe nach in Lösungen von der Concentration $c = 1/3,\ 1/2,\ 1$ untersucht. Die Anordnung der Tabellen ist dieselbe wie früher, sodass sie ohne weiteres verständlich sind.

Erste Capillare.

$c = {}^1/_2$.

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,000 29	− 0,000 09
2.	Null	—

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,90.

Es wurde die Lösung der Capillare erneuert.

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,000 30	− 0,000 06
2.	Null	—

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,90.

Es wurde die Lösung der Capillare erneuert.

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,000 29	− 0,000 60
2.	Null	—

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,90.

$c = {}^1/_2$.

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,000 57	− 0,002 77
2.	− 0,000 26	—
3.	Null	—
4.	Null	—

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,82.

Es wurde die Lösung der Capillare erneuert.

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,000 59	− 0,003 01
2.	− 0,002 77	− 0,002 00
3.	− 0,000 90	—
4.	− 0,000 65	—
5.	− 0,000 20	—
8.	− 0,000 06	—
9.	Null	—

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,82.

$c = 1.$

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,001 00	Null
2.	− 0,000 03	—
3.	− 0,000 50	—
4.	− 0,000 12	Null

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,71.

Zwei andere Capillaren ergaben ähnliche Werte.

Zu diesen Versuchen will ich ausdrücklich bemerken, da die Kräfte nicht von der augenblicklichen Beschaffenheit d Hg-Oberfläche an der Capillare herrührten. Eine Verschieb des kleinen Glasnäpfchens, wodurch eine neue Hg-Oberfläche Lösung in der Capillare berührte, bewirkte keine Aenderu

Im allgemeinen stimmen die Werte nach jedem Hindur treiben von Lösung gut überein. Genau übereinstimmen Werte zu erhalten, wird sehr schwer sein, weil man nie glei Versuchsbedingungen schaffen kann, wie dies bei den V suchen mit dem Capillarelektrometer der Fall war. Wie Tabellen ergeben, nimmt bei derselben Capillare mit zunehmend Concentration auch die Verdünnung in der Capillare zu.

Die zeitliche Aenderung der elektromotorischen Kraft wohl bei den zuletzt angestellten Versuchen als auch be Capillarelektrometer war dieselbe. Es genügt daher, den V lauf der Kraft bei einer Art von Versuchen zu erklären; i nehme das Capillarelektrometer. Sofort nach dem Tropf lassen war das Hg in der Capillare + Pol. Während d nächsten ca. 3 Minuten nahm die Kraft beim Capillarelekt meter stets, bei den kleinen Elementchen in vielen Fällen zu. Dann nahm die Kraft ab, die Pole wechselten, sod das Hg in der Capillare jetzt − Pol war. Die Kraft stre darauf einem negativen Maximum zu und kehrte dann zu N zurück.

Die Zeichnung (Fig. 4) möge den Verlauf der Kraft v anschaulichen.

Man hätte etwas ganz anderes erwarten sollen, dass n lich eine Kraft aufträte, die dann auf Null sinken wür Statt dessen erhält man beim Verfolgen der elektromotorisch

Kraft eine Curve, die zeigt, dass hier ganz complicirte Vorgänge stattfinden. Mache ich die erwähnte Annahme, dass die elektromotorische Kraft lediglich von einem Concentrationsstrome herrührt, so wäre vielleicht folgende Darlegung geeignet, die Curve zu erklären. Wenn ich nun hier versuche, eine Deutung zu bringen, so will ich dabei ausdrücklich auf den hypothetischen Charakter der Erklärungsweise aufmerksam machen.

Zunächst macht der ganze Verlauf der Kraft bis zur Erreichung des endgültigen Nullpunktes den Eindruck, als ob die Kraft um einen Gleichgewichtspunkt oscillire. Eine nähere Untersuchung macht die Annahme der Existenz einer solchen

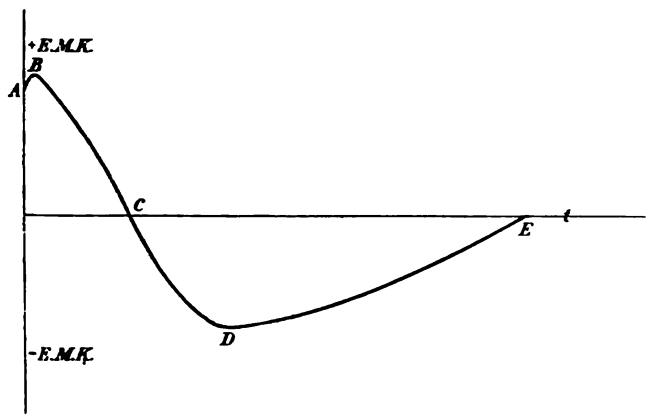


Fig. 4.

oscillirenden Einzelkraft unmöglich, und es bleibt nur der Ausweg anzunehmen, dass hier wenigstens zwei verschiedene Vorgänge in Betracht zu ziehen sind, welche sich mit verschiedener Geschwindigkeit nebeneinander abspielen.

Nach dem Tropfenlassen ist in der Capillare eine verdünnte Lösung, die aber sofort noch nicht den Grad der Verdünnung erreicht hat, mit welchem sie mit der äusseren Lösung im Gleichgewicht sein würde. An der Berührungsstelle dieser Lösung mit dem Hg sind die capillaren Wirkungen so gut wie aufgehoben. Die Flüssigkeitsschicht an dieser Stelle ist die wirksame; sie bringt einen Concentrationsstrom hervor. Das Zurückziehen des Meniscus und damit das Hineinziehen der Lösung in die Capillare findet so schnell statt, dass die

capillaren Kräfte nicht Zeit genug haben, eine so verd
Lösung herzustellen, wie sie sich von selbst bei genüg
Zeit bilden würde. Daher verdünnen nach dem Hineinz
die capillaren Kräfte die Lösung noch weiter, was nur
Zeit in Anspruch nimmt. Durch irgend welche Bewe
vielleicht durch das Aufsteigen der Lösung, gelangt die
dünntere Lösung auch an den Hg-Meniscus. Dadurch w
die Kraft nach dem Tropfenlassen noch einige Minuten

Um den weiteren Verlauf der Kraft zu erklären, w
wir die Vorgänge getrennt betrachten.

Der erste Vorgang besteht darin, dass an der Berühr
stelle von Hg und Capillarlösung sich eine der äusseren L
an Concentration gleichkommende Concentration herzus
sucht, da, wie bereits bemerkt, an dieser Stelle die capil
Kräfte aufgehoben sind.

Der zweite Vorgang besteht darin, dass zwischen Hg
Glaswand eine Lösung aufsteigt, die wegen der grö
Feinheit des capillaren Raumes noch verdünnter ist al
Lösung in der Capillare. Dieser Vorgang entzieht der
rührungsschicht noch weiter Wasser und vergrössert s
Concentration daselbst.

Man erkennt leicht, dass die beiden Vorgänge an
dahin zusammenwirken müssen, die Kraft der Concentra
kette herabzumindern und dieselbe bis auf Null zu bringen

Der zweite Vorgang wird der vorwiegende sein: er
an der Berührungsfläche eine Concentration herstellen, w
noch grösser ist als die der äusseren Lösung. Die St
richtung wird sich also umkehren. Aber der Proces
Wasserentziehung durch das Aufsteigen einer sehr verdü
Lösung wird auch zu Ende kommen, dann nämlich, wen
aufsteigende Flüssigkeit die Höhe erreicht hat, die der
heit des capillaren Raumes entspricht, oder dann, wen
niedrigerem Quecksilberstand die an die Luft tretende L
durch Verdunsten so concentrirt geworden ist, dass sch
lich durch Krystallisation gewissermaassen eine Absp
hervorgebracht wird (*C D*). Ist dieser Punkt erreicht, so
der erste Vorgang in den Vordergrund treten, nämlich
Tendenz, die Concentration an der Berührungsstelle derje
der äusseren Lösung gleichzumachen. Die Bethätigung

er in Frage kommenden Kraft wird schliesslich die elektrotorische Kraft auf Null bringen ($D\,E$).

Bei den kleinen Elementchen ist die Erklärung dieselbe. ier liegt der feinere capillare Raum ausserhalb der Capillare rischen Capillare und Hg des Näpfchens.

Nach A. H. Bucherer lassen sich an diese Versuche lgende theoretischen Betrachtungen knüpfen.

Nimmt man eine gesättigte Salzlösung, in der w_0 Gewichtsile Wasser und s_0 Gewichtsteile Salz enthalten sind — die erdünnung w_0/s_0 möge mit U_0 bezeichnet werden — und acht in diese Lösung eine Capillare, so wird in derselben ine Lösung aufsteigen, deren Concentration geringer ist als iejenige von U_0. In dieser Lösung mögen sich w_1 Gewichtsile Wasser und s_1 Gewichtsteile Salz befinden. Die Verünnung w_1/s_1 werde mit U_1 bezeichnet. Der Einfachheit halber soll die Lösung U_1 gerade 1 g Salz enthalten, was leicht durch Verwendung vielor Capillaren zu erreichen wäre. Die capillaren Kräfte leisten Arbeit: sie verdünnen eine Lösung U_0 bis U_1 und heben diese dann in die Höhe. Durch einen isothermen Kreisprocess soll der Vorgang der Rechnung zuänglich gemacht werden. Im Folgenden sind die aufgewandten Arbeiten mit +, die gewonnenen mit − bezeichnet.

Aus der Lösung U_0 nehme ich so viel Lösung heraus, dass ich in derselben gerade 1 g Salz befindet. Um diese auf die Verdünnung U_1 zu bringen, muss ich noch $U_1 - U_0$ Wasser hinzufügen, welches ich durch Verdampfen aus U_0 erhalte, obei vorausgesetzt sein soll, dass die Quantität der Lösung U_0 o gross sei, dass deren Concentration nicht merklich geändert erde. Bezeichnet p_0 den Dampfdruck der Lösung U_0, und ehmen wir an, dass der Dampf des Lösungsmittels den Gasesetzen folgt, so ist, um 1 g-Mol. Dampf von p_0 auf p zu ringen, die Arbeit aufzuwenden

$$R\,T \ln \frac{p}{p_0},$$

· 1 g Wasser die Arbeit

$$\frac{R\,T}{M} \ln \frac{p}{p_0},$$

Das Steigen der Lösung habe ich schon mit dem Mikroskop beobachten können. Der Hg-Faden in der Capillare zeigte nämlich einen eigentümlichen Glanz, der von der Feuchtigkeit herrührte und den ich gleich bei Beginn des Versuches nicht wahrnahm. Eine Capillare, die auf diese Weise weniger empfindlich geworden war, konnte auch nicht durch noch so langes Tropfenlassen des Hg auf ihren früheren empfindlichen Zustand zurückgebracht werden.

Die Bestimmung des Radius durch das Gewicht eines Hg-Fadens war hier ausgeschlossen. Zur Messung benutzte ich ein Mikroskop und den Widerstand eines Hg-Fadens in der Capillare.

1. *Mikroskop.* Es stand mir ein ausgezeichnetes Instrument zur Verfügung. Ich konnte bis auf eine 850fache Vergrösserung gehen. Eine geeichte Scala gestattete, sofort die Grösse der zu messenden Länge abzulesen.

2. *Widerstand.* Die Bestimmung des Widerstandes ergab den Durchschnittsradius. Benutzt wurde die Wheatstone'sche Brückenmethode, Inductorium und Telephon.

a) Capillarelektrometer.

Die Messungen wurden in der Weise vorgenommen, dass zunächst etwas Hg aus der Capillare herausgepresst, dann der Meniscus so weit zurückgezogen wurde, dass er 1 mm vom Ende der Capillare abstand. Im Vergleich zu den relativ grossen Werten, die ich erhielt, konnte die Des Coudres'sche Kraft vollkommen vernachlässigt werden. Als Elektrolyt diente die oben definirte NO_3Hg-Lösung $c = 1$. Lösungen von geringerer Concentration konnten bei diesen Versuchen nicht gebraucht werden, weil der Widerstand zu gross war.

Nach jedem Tropfenlassen war das Hg in der Capillare + Pol. Bei jeder Capillare wurde etwas Hg durchgepresst, die Kraft gemessen und dies mehrmals wiederholt. In Tabelle I sind bei den einzelnen Capillaren die Werte angegeben und zwar stehen in der ersten Columne die Werte sofort nach dem Tropfenlassen, in der zweiten die Werte einige Minuten danach gemessen. Darauf blieb die Capillare ruhig stehen, und ab und zu wurde die Kraft gemessen. Die dann erhaltenen Werte stehen bei den einzelnen Capillaren in der Tab. II und zwar in

r ersten Columne die Tage, in der zweiten die grösste und
der dritten die kleinste Kraft an dem betreffenden Tage.
in + vor den Werten bedeutet, dass die Capillarelektrode
- Pol, ein —, dass sie — Pol war.

Erste Capillare.

Der Druck betrug 38 cm Hg. Das abgeschnittene Stückchen
atte einen Radius

$$r = \begin{cases} 0{,}012\,27 \text{ mm durch Widerstand} \\ 0{,}012\,40 \text{ mm durch Mikroskop} \end{cases} \text{ gemessen.}$$

Tabelle I.

1. E.M.K.	2.
0,002 50	0,002 69
0,002 48	0,002 72
0,002 52	0,002 73
0,002 50	0,002 71
0,002 51	0,002 69
0,002 51	0,002 70

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,39.

Tabelle II.

Capillare 1.

Tag	E.M.K.	
1.	+0,002 51	+0,002 40
2.	+0,001 35	+0,000 44
3.	−0,000 82	−0,000 40
4.	−0,000 32	−0,000 24
5.	−0,000 20	−0,000 15
6.	Null	—
7.	Null	—

Zweite Capillare.

Der Druck betrug 43 cm Hg. Diese Capillare war stark
isch. Die Oeffnung des abgeschnittenen Stückchens hatte
en einen Radius von $r = 0{,}0069$ mm und oben $r = 0{,}0084$ mm,
Durchschnitt also 0,007 65 mm

$$r = \begin{cases} 0{,}007\,62 \text{ mm durch Widerstand} \\ 0{,}007\,65 \text{ mm durch Mikroskop} \end{cases} \text{ gemessen.}$$

Sofort nach dem Tropfenlassen wurde eine Kraft beobachtet von 0,003 30 Volt und einige Minuten später 0,003 43 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,30.[1])

Tabelle II.

Capillare 2.

Tag	E.M.K.	
1.	+0,003 31	+0,002 25
2.	+0,001 32	+0,000 82
3.	+0,000 30	−0,000 06
4.	−0,000 29	−0,000 22
5.	Null	—

Dritte Capillare.

Der Druck betrug 44 cm Hg. Der Radius war

$$r = \left\{ \begin{array}{l} 0{,}009\,79 \text{ mm durch Widerstand} \\ 0{,}009\,66 \text{ mm durch Mikroskop} \end{array} \right\} \text{ gemessen.}$$

Sofort nach dem Tropfenlassen ergab sich eine Kraft von 0,004 18 Volt und einige Minuten später 0,004 29 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,23.

Tabelle II.

Capillare 3.

Tag	E.M.K.	
1.	+0,004 20	+0,003 46
2.	−0,001 29	−0,000 87
3.	−0,000 36	−0,000 23
4.	−0,000 20	−0,000 05
5.	Null	—
6.	Null	—

Vierte Capillare.

Der Druck betrug 44 cm Hg. Der Radius war

$$r = \left\{ \begin{array}{l} 0{,}009\,25 \text{ mm durch Widerstand} \\ 0{,}009\,20 \text{ mm durch Mikroskop} \end{array} \right\} \text{ gemessen.}$$

Sofort nach dem Tropfenlassen wurde eine Kraft beobachtet von 0,000 5 30 Volt und einige Minuten später von 0,005 48 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,15.

1) Der Kürze wegen ist bei dieser Capillare sowie bei den folgenden die Tab. I fortgelassen und nur der Durchschnittswert angegeben.

Tabelle II.

Capillare 4.

Tag	E.M.K.	
1.	+0,005 30	—
2.	+0,002 65	+0,001 05
3.	+0,000 89	+0,000 86
4.	+0,000 84	+0,000 64
5.	+0,000 51	+0,000 30
6.	+0,000 25	—

Durch einen Stoss am Experimentirtisch tropfte die pillare, weshalb der Versuch abgebrochen wurde.

Wie man sieht, nimmt die Verdünnung in der Capillare it abnehmendem Radius zu, mit Ausnahme bei der zweiten pillare. Diese steht, was Feinheit der Oeffnung anbetrifft, 1 erster Stelle, in Bezug auf die Verdünnung erst an dritter telle. Ob der Grund hierfür in dem Umstande zu suchen t, dass die Capillare stark conisch war, oder darin, dass die lassorte eine andere war, weiss ich nicht. Jedenfalls zeigt ieses Verhalten, dass der Beweis dafür, dass die Verdünnung em Radius der Capillare umgekehrt proportional ist, noch icht erbracht ist. Es müsste dies erst eine weitere Reihe on Versuchen darthun.

Betrachtet man die auftretende elektrometrische Kraft, so lässt sich von vornherein nicht absehen, ob dieselbe ausschliesslich vom Concentrationsunterschiede herrührt. Ich habe alle möglichen Ursachen der beobachteten Kräfte in Erwägung gezogen nd bin schliesslich zur Ansicht gelangt, dass die auftretenden röme jedenfalls Concentrationsströme sind. Wenn man die chönen Untersuchungen über Strömungsströme, wie sie von uincke[1]), Haga[2]), Clark[3]) u. a. untersucht worden sind, ennt, so wird die Vermutung nahegelegt, dass diese Ströme uch hier eine Rolle spielen könnten, indem ja, wie auch beobachtet, Flüssigkeit zwischen Hg und Glaswand strömt. Eine

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 107. p. 1 ff. 1859; 110. p. 38. 1860.
2) H. Haga, Wied. Ann. 2. p. 326 ff. 1877.
3) J. W. Clark, Wied. Ann. 2. p. 335 ff. 1877.

war. Um dieses Steigen der Lösung zu verringern, w das Amalgam in der Zelle unter Druck von 40—50 cm gesetzt. Das Amalgam in der Zelle war — Pol.

Vierte Thonzelle.

Tag	E.M.K.	
1.	0,000 29	0,000 28
8.	0,000 23	0,000 21
9.	0,000 27	—
10.	0,000 26	0,000 23
11.	0,000 26	0,000 24
12.	0,000 25	0,000 24
13.	0,000 33	0,000 25
14.	0,000 31	0,000 28

etc.

Bei Anwendung von Druck blieb die Kraft constant

b) Thonplatten.

Die zweite Reihe der Versuche erstreckte sich auf T platten. Sie bestanden aus der sogenannten Pukall'sc Masse. Ihr Durchmesser betrug 5 cm und ihre Dicke 1,5 Sie wurden mit Siegellack an das eine Ende eines Glascylin angekittet, der an beiden Enden abgeschliffen war. D Cylinder wurde mittels eines Gummiringes in eine Ebonitp gehängt und dann in ein Becherglas getaucht, welches Teil mit Normal-SO_4Cd-Lösung gefüllt war. Um Ve reinigungen zu verhindern, wurde der Glascylinder oben einem Kork verschlossen, durch welchen die eine Elek führte. Das Amalgam im Cylinder war stets — Pol. Ich auch hier nur eine Tabelle vollständig anführen.

Erste Thonplatte.

Tag	E.M.K.	
1.	0,004 23	—
4.	0,000 63	—
5.	0,000 51	0,000 50
8.	0,000 57	0,000 53
9.	0,000 60	0,000 59
10.	0,000 60	0,000 54

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,68.

Eine zweite Thonplatte ergab einen Wert von 0,00400 Volt d eine dritte 0,002 50 Volt. Das Verhältnis der Conntrationen ist 1 : 0,64 bez. 1 : 076.

c) Pergamentpapier.

Gebraucht wurde gewöhnliches käufliches Pergamentpapier. asselbe erwies sich nicht so geeignet wie Thonplatten. Die inzelnen Stellen in demselben Bogen verhielten sich ganz verchieden. Runde Scheiben wurden ausgeschnitten, in destillirtem Vasser gekocht und in derselben Weise wie die Thonplatten uf einen Glascylinder festgekittet. Das Amalgam im Cylinder ar stets — Pol.

1. Versuch.

Tag	E.M.K.	
1.	0,021 00	0,012 00
2.	0,000 44	—
3.	0,000 16	0,000 07
4.	0,000 15	0,000 13
	etc.	

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,10.

Ein zweites und drittes Stück ergaben 0,011 00 bez. 0,0195 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,30 bez. 1 : 0,12.

d) Schweinsblase.

Zum Schlusse wurde noch Schweinsblase untersucht. Dieselbe wurde ganz frisch zwei Tage lang mit Alkohol ausgezogen, darauf mit destillirtem Wasser ausgewaschen und über ein Becherglas ausgespannt und getrocknet. Eine runde Scheibe wurde wie bei Waschleder auf einen Glascylinder aufgekittet. Die Lage der Blase, d. h. ob die innere oder äussere Seite gegen die Lösung oder gegen das Amalgam gerichtet war, konnte ich unberücksichtigt lassen. Denn wie Matteuci und Cima[1]) gefunden haben, ist dies auf die Resultate von grossem Einfluss nur bei frischen Membranen, die entweder von noch lebenden oder kurz vor dem Experiment getöteten Tieren ge-

1) C. Matteuci u. A. Cima, Ann. de chim. et phys. 13. p. 82 u. 83. 1845. Uebersetzt in Haeser's Archiv 1845.

Bei $z = 0$ liegt dann der Strombauch, d. h. der Potentialknoten, bei $z = a$ liegt der Stromknoten, d. h. der Potentialbauch. Dies ist das freie Ende der Spule, während bei $z = -a'$ eine Capacität C' angelegt sein möge. Bezeichnet man das Potential der Spule an einer beliebigen Stelle z mit V, so muss an dem Spulenende $z = -a'$, an welchem das Spulenpotential identisch ist mit dem Potential auf der angelegten Capacität, die Bedingung erfüllt sein:

$$i = -C' \frac{\partial V}{\partial t} \quad \text{für} \quad z = -a', \tag{12}$$

wenn die positive Stromrichtung nach der positiven z-Axe gerechnet wird, d. h. von C' fortgerichtet.

Bezeichnet man nun die auf der Länge dz der Spule an einer beliebigen Stelle z vorhandene elektrische Ladung durch $e \cdot dz$, so muss diese dadurch entstehen, dass an dieser Stelle weniger Strom austritt, als eintritt. Daher entsteht die Relation:

$$-\frac{\partial i}{\partial z} = \frac{\partial e}{\partial t}. \tag{13}$$

Andererseits ist für jede Stelle z der Spule

$$e = \mathfrak{C} \cdot V, \tag{14}$$

wenn $\mathfrak{C}$ die Capacität der Längeneinheit der Spule ($dz = 1$) an der Stelle z bedeutet. Aus (11), (13) und (14) gewinnt man

$$\mathfrak{C} \frac{\partial V}{\partial t} = A \sin 2\pi \cdot \frac{t}{T} \cdot \frac{\pi}{2a} \sin \frac{\pi z}{2a}, \tag{15}$$

und daher ergiebt (12) die Bedingung:

$$\cos \frac{\pi a'}{2a} = \frac{C'}{\mathfrak{C}} \cdot \frac{\pi}{2a} \sin \frac{\pi a'}{2a}, \tag{16}$$

oder

$$\frac{\pi}{2a} \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{2} \frac{a'}{a} = \frac{\mathfrak{C}}{C'}. \tag{17}$$

Diese Gleichung kann zunächst dazu benutzt werden, um bei beobachteten a und a' die Capacität $\mathfrak{C}$ der Längeneinheit der Spule zu finden. In dem oben angeführten Falle war z. B. $a = 10{,}5$, $a' = 4{,}5$, $C' = 3{,}9$ cm (gleich Radius der Messingkugel). Daher folgt aus (17)

$$\mathfrak{C} = 3{,}9 \cdot \frac{\pi}{21} \operatorname{tg} 38{,}5^0 = 0{,}465,$$

ir die Capacität der Längeneinheit der Spule an der Stelle $= \pm 4{,}5$ cm.

Nun ist nach der Formel (7) oben p. 327 die ganze apacität C einer Spule der Länge $h = 2a'$ gegeben. Diese apacität C verteilt sich auf die Länge $a' = h/2$, jedoch nicht leichmässig, sondern die Elemente dz der Spule haben um o mehr Gewicht, je weiter sie vom Potentialknoten entfernt ind. Die Capacität $\mathfrak{C}$ der Längeneinheit der Spule an der Stelle $z = a'$ wird also dadurch erhalten, dass die ganze Capacität C dividirt wird durch eine Länge, die kleiner als a' sein muss, nämlich durch die Länge

$$\int_0^{a'} dz \sin \frac{\pi z}{2a'} = \frac{2}{\pi} a'.$$

aher wird nach (7):

8) $$\mathfrak{C}_{(z=a')} = \frac{C}{a'} \cdot \frac{\pi}{2} = \alpha \pi \frac{r}{a'} \frac{2 + \left(\frac{2a'}{r}\right)^2 + \left(\frac{r}{2a'}\right)^2}{10 + 4\left(\frac{2a'}{r}\right)^2 + 3\left(\frac{r}{2a'}\right)^2}.$$

In unserem Falle ist $\alpha = 1{,}8$ [1]), $r = 1{,}5$, $a' = 4{,}5$, daher

$$\mathfrak{C} = 0{,}465,$$

h. der berechnete Wert stimmt genau mit dem aus den eobachtungen gewonnenen. Wenn nun auch diese genaue ebereinstimmung etwas zufällig sein mag, so zeigt es doch, ass Formel (18) zur Taxirung der Spulencapacität der Längenheit brauchbar ist.

Die theoretische Berechnung der Veränderung von $^1/_2 \lambda$ ner Spule durch einseitig angehängte Capacität gestaltet sich aher nun so, dass man zunächst aus (17) und (18) und gebener Gesamtlänge $a + a'$ der Spule die Grösse a berechnet, . h. die Lage des Potentialknotens. Nun ist $^1/_2 \lambda$ sehr einch durch die Ueberlegung zu finden, dass die Spule dieselbe eriode haben muss, wie eine freie Spule der Gesamtlänge $= 2a$.

---

1) Zu berechnen aus Tabelle p. 329.

Bei $z = 0$ liegt dann der Strombauch, d. h. der Pot knoten, bei $z = a$ liegt der Stromknoten, d. h. der Pot bauch. Dies ist das freie Ende der Spule, währen $z = -a'$ eine Capacität C' angelegt sein möge. Beze man das Potential der Spule an einer beliebigen Stelle z i so muss an dem Spulenende $z = -a'$, an welchem das S potential identisch ist mit dem Potential auf der angel Capacität, die Bedingung erfüllt sein:

$$i = -C' \frac{\partial V}{\partial t} \quad \text{für} \quad z = -a', \tag{12}$$

wenn die positive Stromrichtung nach der positiven z-A rechnet wird, d. h. von C' fortgerichtet.

Bezeichnet man nun die auf der Länge dz der Spu einer beliebigen Stelle z vorhandene elektrische Ladung $e \cdot dz$, so muss diese dadurch entstehen, dass an dieser weniger Strom austritt, als eintritt. Daher entsteht die Rel

$$-\frac{\partial i}{\partial z} = \frac{\partial e}{\partial t}. \tag{13}$$

Andererseits ist für jede Stelle z der Spule

$$e = \mathfrak{C} \cdot V, \tag{14}$$

wenn $\mathfrak{C}$ die Capacität der Längeneinheit der Spule (d an der Stelle z bedeutet. Aus (11), (13) und (14) gewin

$$\mathfrak{C} \frac{\partial V}{\partial t} = A \sin 2\pi \frac{t}{T} \cdot \frac{\pi}{2a} \sin \frac{\pi z}{2a}, \tag{15}$$

und daher ergiebt (12) die Bedingung:

$$\cos \frac{\pi a'}{2a} = \frac{C'}{\mathfrak{C}} \cdot \frac{\pi}{2a} \sin \frac{\pi a'}{2a}, \tag{16}$$

oder

$$\frac{\pi}{2a} \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{2} \frac{a'}{a} = \frac{\mathfrak{C}}{C'}. \tag{17}$$

Diese Gleichung kann zunächst dazu benutzt w bei beobachteten a und a' die Capacität $\mathfrak{C}$ der Lä der Spule zu finden. In dem oben angeführ z. B. $a = 10{,}5$, $a' = 4{,}5$, $C' = 3{,}9$ cm (gleich R kugel). Daher folgt aus (17)

$$\mathfrak{C} = 3{,}9 \cdot \frac{\pi}{21} \operatorname{tg} 38{,}5^0 =$$

mmuniciren konnte (Fig. 2). Die Capillaren wurden mit iem Mikroskop beobachtet, in welchem sich eine Scala befand t 30 Teilstrichen, die je 0,2 mm voneinander entfernt waren.

Als Elektrolyt diente eine annähernd gesättigte $)_3Hg$-Lösung. Wie die chemische Analyse erb, waren in 1000 ccm Wasser 137,300 g Salz löst. Diese Lösung wird für die Folge mit = 1 bezeichnet. Unter Lösungen von der Conntration $c = {}^1/_2$ bez. ${}^1/_3$ verstehe ich Lösungen, ren Concentration ${}^1/_2$ bez. ${}^1/_3$ mal so gross ist wie e der Lösung $c = 1$. Das Vorhandensein freier $)_3H$ war ausgeschlossen, weil sich in sämtlichen ösungen Hg befand und die Lösungen öfters schüttelt worden waren. Es wurde nur Hg nrissimum per Elektrolyse gebraucht. Amalame mit einer entsprechenden Salzlösung konnten nicht geraucht werden, weil neben der Verdünnung der Lösung auch ne solche des Amalgams in der Capillare auftreten würde.

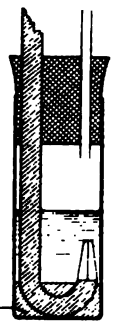


Fig. 2.

Gleich bei den Vorversuchen machte ich die Erfahrung, ass die Capillare in der NO_3Hg-Lösung nach einiger Zeit icht mehr so empfindlich war wie anfangs. Dasselbe hatte stwald auch schon beobachtet. Wenn der Meniscus einen ag an einem bestimmten Punkte gestanden hatte, so musste, n seine Stellung zu verändern, ein grösserer Druck anwendet werden als tags zuvor. Es schien, als ob der Menis- s an der betreffenden Stelle festgehalten würde. Diese Erheinung hat ihren Grund jedenfalls darin, dass die Lösung dem capillaren Raume zwischen Glaswand und Hg in die öhe steigt. Wie sehr dies geschieht, zeigt folgende Beachtung. Ich hatte einmal das Hg tropfen lassen, bis hliesslich nur noch ein Druck von ca. 5 cm Hg auf der pillare stand. Nach einigen Tagen bemerkte ich, dass sung emporgestiegen war und in einer Höhe von ca. 4 cm er dem Hg stand. Nachträglich fand ich, dass diese Erheinung schon lange durch Jerichau[1]) und Liebig[2]) beachtet worden war.

1) E. B. Jerichau, Pogg. Ann. **34.** p. 613 ff. 1835.

2) J. Liebig, Untersuchungen über einige Ursachen der Säfteregung im tierischen Organismus. p. 44. Anmerk. Braunschweig 1844.

4. *Ueber die Capillarität der Lösungen; von Joh. Mathieu.*

(Auszug aus der Bonner Dissertation.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der höchst merkwürdigen Erscheinung, dass sich in Membranen, wenn sie in eine Salzlösung tauchen, eine Lösung herstellt, deren Concentration geringer ist als die der umgebenden Lösung. Diese Thatsache wurde zuerst von Physiologen beobachtet.

Nachdem Sömmering und Brücke teils experimentell, teils theoretisch dieses Verhalten zu ergründen versucht hatten, widmete Ludwig dem Problem eine eingehendere Forschung. Dieser[1]) lieferte den experimentellen Nachweis, dass tierische Blase aus Salzlösung verdünnte Lösung imbibirt durch folgenden Versuch: „Wenn man in einer gesättigten kalten Lösung von chemisch reinem Kochsalz eine wohl ausgewaschene und lufttrockene Blase sich in einem mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Glase imbibiren lässt, so vermag die Blase der Lösung so viel Wasser zu entziehen, dass bald eine bedeutende Krystallisation von NaCl entsteht.“ Ludwig stellte auch quantitative Versuche an. Er tauchte die Häute in eine Salzlösung von bekannter Concentration, presste die imbibirten Häute aus und untersuchte die ausgepresste Lösung auf ihren Salzgehalt. Auf diese Weise stellte er den Procentgehalt der Verdünnung fest.

Auffallend ist es, dass Physiker sich nicht eingehender mit dieser höchst bemerkenswerten Eigenschaft der Membranen befasst haben, und dies um so mehr, als bei einer Theorie der Capillarität von Lösungen diese Erscheinung, wie weiter unten besprochen werden wird, eine wichtige Rolle spielt. Ich will hier schon vorausschicken, dass es nicht angängig ist, Capillarconstanten durch Messung von Steighöhen zu ermitteln.

1) K. Ludwig, Zeitschr. für rationelle Medicin von Henle und Pfeufer 8. p. 19. 1849.

Die Untersuchung richtet sich hauptsächlich darauf, Anltspunkte zu finden für die Messung der eintretenden Conıtrationsunterschiede. Der Grad der Verdünnung liesse sich durch chemische Analyse ermitteln, vorausgesetzt, dass man nötige Quantität Flüssigkeit aus den Poren erhalten kann, s meistens nicht der Fall ist. Ich suchte die Concentrationserschiede auf elektrochemischem Wege zu bestimmen. Die eorie, die zu Grunde liegt, ist folgende. Denkt man sich en Thoncylinder von der Art, wie er im Daniellelement geıucht wird, und füllt ihn mit Quecksilber an, taucht ihn ın in eine Salzlösung, so wird in die Poren des Thonınders die Lösung eintreten. Die Concentration derselben :d geringer sein als die der äusseren Lösung. Das Queckıer wird mit der Lösung in den Poren auf diese Weise in rührung treten. Stellt man nun in dieselbe Lösung ein asnäpfchen mit Quecksilber, so hat man mit diesem System) Anordnung einer Concentrationskette. Verbindet man also rch einen Metalldraht die beiden Quecksilbermassen, so wird dem so gebildeten Kreise ein Strom fliessen, dessen elektro)torische Kraft messbar ist. Aus dieser kann man dann f die Concentrationen schliessen. Hat man nämlich eine ncentrationskette, deren eine Lösung die Concentration der en gebrauchten Salzlösung besitzt, verdünnt dann die andere sung so lange, bis die vorhin gemessene Kraft auftritt, so ın man den Schluss ziehen, dass in den Poren des Thonlinders sich eine Lösung befand von derselben Concentration e die der verdünnten der Concentrationskette. Dabei ist rausgesetzt, dass allgemein an der Quecksilberfläche die ncentration nicht wesentlich geändert wird.

Untersucht wurden: Thonzellen, Thonplatten, Pergamentpier und Schweinsblase.

Zum besseren Verständnis will ich schon an dieser Stelle rz die Ergebnisse der Arbeit andeuten:

In capillaren Räumen stellen sich bei der Untersuchung ktrolytischer Lösungen solche von anderer Zusammensetzung :. Es treten Concentrationsunterschiede auf, die eine bechtliche Grösse erreichen je nach der Feinheit der capillaren ume.

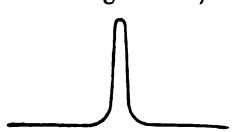
Ein ferneres Ergebnis ist der Nachweis, dass die Gleichung

13. *Eine Stichprobe der Tabellen durch eine Spule mit 23 m halber Eigenwellenlänge.* Eine Stichprobe für die Brauchbarkeit der Tabelle habe ich gemacht mit einer auf einem Glascylinder von 1,5 mm Dicke und 5 cm Durchmesser gewickelten Spule aus 0,4 mm dickem, mit Seide isolirtem Kupferdraht von folgenden Parametern:

$h/2r$	h (cm)	$2r$ (cm)	g (mm)	n	l (cm)	g/δ	w/r
0,89	4,55	5,1	0,49	94	1500	1,23	$^1/_{17}$

Nach der Tabelle p. 322 sollte daher sein bei $w/r = {}^1/_{20}$ $f = 1{,}47$, d. h. $^1/_2 \lambda = 1{,}47 \cdot 1500 = 22{,}0$ m. Direct konnte eine solch lange Welle nicht gut gemessen werden. Es gelang aber dadurch, dass die Petroleumfüllung des Messcondensators C ersetzt wurde durch Füllung mit destillirtem Wasser. Durch die dadurch herbeigeführte bedeutende Capacitätserhöhung konnte der Teslatransformator Erregerfunken nur bei sehr kleiner Funkenstrecke ($^1/_{10}$ mm?) erzeugen [1]), bei genügend

führen, einander genähert, während die stromführenden Mittelteile nur wenig in ihrer Gestalt geändert sind. Daher ist die Selbstinduction unverändert geblieben, dagegen die Capacität ist gewachsen.



Wenn man schliesslich einen Draht in der nebenstehenden Form biegt, so muss $f < 1$ sein, d. h. seine halbe Wellenlänge ist kürzer als seine Länge, da die stromführenden Mittelteile nur sich nahe kommen, d. h. die Selbstinduction kleiner geworden ist, während die Ladung tragenden Enden sich nicht nahe kommen, d. h. die Capacität nicht vergrössert ist. In der That zeigt ein in dieser Form gebogener Draht, bei welchem die horizontal gezeichneten Enden je 2 m lang waren, die vertical gezeichneten Strecken 132 cm lang waren und einen Axenabstand von 8 mm hatten (Drahtdicke 1 mm) $^1/_2 \lambda = 556$ cm. Da hier $l = 665$ cm war, so ist $f = 556 : 665 = 0{,}84$. Gemessen wurde in der Weise, dass zunächst eine Spule von $^1/_2 \lambda = 556$ cm über den Erregerkreis gestellt wurde. Sodann wurde an das eine Spulenende das eine Ende des zu messenden Drahtsystems metallisch angelegt, und nun ein 1 cm langer Bügel über der Parallelstrecke des Drahtsystems so verschoben, dass eine am freien anderen Ende des Drahtsystems aufgestellte Vacuumröhre maximal leuchtete.

1) Bei directer Verbindung der Erregerdrähte mit den Secundärpolen des Inductoriums konnten keine Erregerfunken erzeugt werden, obwohl die Schlagweite des Inductoriums (40 cm) viel grösser war, als

räftiger Erregung des Inductoriums (30 Volt) und gesteigerter rimärfunkenstrecke des Teslatransformators (3—4 cm) gelang ber die Herstellung der Erregerfunken ganz gut. Die Resonanz- ige des Condensators ergab sich sehr gut bei $d = 9{,}6$ mm. ei Petroleumfüllung hätte diesem d eine Wellenlänge ent- prochen (vgl. die Curve der Fig. 4 oben p. 301) $^1/_2\,\lambda = 360$ cm, ei Wasserfüllung muss daher die Wellenlänge mit dem Ver- ältnis $9 : 1{,}41$ der Quadratwurzeln aus den Dielektricitäts- onstanten des Wassers und des Petroleums [1]) multiplicirt werden.)aher ergiebt sich

$$^1/_2\,\lambda = 360 \cdot \frac{9}{1{,}41} = 23 \text{ m}.$$

Die Uebereinstimmung dieser Zahl mit der berechneten (22 m) muss als gute bezeichnet werden, besonders in Anbetracht der Thatsache, dass wegen der Begrenzung der Wasserfüllung des Condensators (vgl. Fig. 2, p. 295), seine Capacität um etwas weniger zunehmen muss, als der Dielektricitätsconstante des Wassers entspricht (zumal da der Plattenabstand $d = 9{,}6$ mm ziemlich bedeutend war), sodass $^1/_2\,\lambda$ etwas kleiner als 23 m gewesen sein muss, und dass die berechnete Zahl $^1/_2\,\lambda = 22{,}0$ m deshalb etwas zu klein berechnet ist, weil $w/r = {}^1/_{17}$ ist, und nicht $^1/_{30}$, wie Tabelle p. 322 voraussetzt.

Die hier angewandte Methode, die Badflüssigkeit des Erregercondensators C zu verändern, ist allgemein bequem anzuwenden, wenn man die Periode in grossen Intervallen variiren will.[2]) Bei Luftfüllung und 5 cm Plattendistanz des Condensators C beträgt $\lambda = 300$ cm $= 3$ m, bei Wasserfüllung und 1 mm Plattendistanz von C beträgt $\lambda = 13300$ cm $= 133$ m. In letzterem Falle muss man wegen der grossen Capacität

---

die Schlagweite des Teslatransformators. Der Grund liegt offenbar darin, dass durch die Leitfähigkeit des Wassers die Spannung zwischen den Erregerkugeln nie sehr hoch wird, da sie bei direct angelegtem Inductorium nur verhältnismässig langsame Zufuhr erhält. Bei Zwischenschaltung eines Teslatransformators setzt diese Spannung plötzlich ein und wird dann durch die Leitfähigkeit des Wassers nicht momentan so stark erniedrigt, dass nicht doch ein Erregerfunke zu stande kommen kann.

1) Die Dielektricitätsconstante des Petroleums ist nach Anm. 2 auf p. 300 gleich 1,98 gefunden worden.

2) Eine solche Methode ist von E. Marx (Sächs. Ber. math.-phys. Kl., Sitzung v. 21. October 1901) als bisher fehlend hingestellt worden.

von C nur ein genügend kräftiges Inductorium und Teslatransformator verwenden, damit überhaupt ein Funkenspiel zur oscillatorischen Entladung von C zu stande gebracht werden kann. — Wenn man die Primärleitung aus einem grösseren Kreise aufbaut, als es hier geschehen ist (21 cm Durchmesser), kann man natürlich die Wellenlänge noch weiter steigern.

14. *Oberschwingungen von Spulen.* Dieselben können nach der dargelegten Methode leicht constatirt werden mit genügend langen Spulen. Bei einer Spule[1]) auf Ebonitvollcylinder von $2r = 2{,}83$ cm, $h = 11{,}52$ cm, d. h. $h/2r = 4{,}07$ ergaben sich drei Resonanzeinstellungen des Condensators C, die erste (kräftigste Resonanz) ergab die Wellenlänge:

$$^1/_2\,\lambda = 771 \text{ cm (Grundschwingung)},$$

die zweite:

$$^1/_2\,\lambda_1 = 466 \text{ cm (1. Oberschwingung)},$$

die dritte:

$$^1/_2\,\lambda_2 = 351 \text{ cm (2. Oberschwingung)}.$$

Dass dies Oberschwingungen waren, konnte leicht constatirt werden, indem die Vacuumröhre an der Spule entlang geschoben wurde. Es ergaben sich bei Einstellung des Condensators C auf $^1/_2\,\lambda = 466$ cm zwei Nullstellen der Spule, an denen die Vacuumröhre nicht leuchtete.[2])

Bei der zweiten Oberschwingung ergaben sich drei Nullstellen, eine in der Mitte der Spule, und zwei um je 1 cm vom Spulenende entfernt. Diese Distanz ist kleiner, als der Hälfte der Distanz zweier Nullstellen entspricht ($4{,}76 : 2 = 2{,}4$ cm), die Potentialknoten teilen also die Spule nicht in gleiche Intervalle von je $^1/_4\,\lambda$.

Für eine andere Spule von $2r = 2{,}76$ cm, $h = 5{,}6$ cm, d. h. $h/2r = 2{,}02$, $n = 114$, $\delta = 0{,}4$, $g = 0{,}5$, $l = 994$ cm ergab sich

$$^1/_2\,\lambda = 1102 \text{ cm (Grundschwingung)},$$

$$^1/_2\,\lambda_1 = 651 \text{ cm (1. Oberschwingung)}.$$

---

1) Es war $n = 107$, $\delta = 1$ mm, $g/\delta = 1{,}09$, $l = 953$ cm.

2) Bei intensiverer magnetischer Koppelung, die man einfach durch Annäherung der Spule an den Erreger erhält, leuchten die Spulendrähte selbst. Die Knoten der Potentialschwankung kennzeichnen sich dann durch Dunkelstellen an der Spule. Dies ist dieselbe Erscheinung, welche in grösserem Maassstabe kürzlich A. Seibt (Elektrotechn. Zeitschr. 1902. p. 411. Heft 19; Dissert. Rostock 1902) beschrieben hat.

Die Oberschwingungen sind also nicht harmonisch zur Grundschwingung (offenbar wegen der intensiven magnetischen Koppelung der einzelnen Teile, in die sich eine Spule bei einer Oberschwingung teilt). Das Verhältnis der Schwingungszahlen von Grundschwingung zu den Oberschwingungen hängt etwas von $h/2r$ ab, denn es ist

	$h/2r = 4{,}1$	$h/2r = 2{,}0$
$\lambda : \lambda_1$	1,65	1,69

15. *Vergrösserung der Periode von Drahtspulen durch angelegte Capacität.* Wurde an die auf Rotbuchenkern gewickelte Spule der Parameter:

$h/2r$	h	$2r$	g	n	δ	l	$^1/_2\lambda$
5	15	3	3,16	48	1	461	347

an das eine Drahtende eine Messinghohlkugel von 7,8 cm äusserem Durchmesser angelegt, so vergrösserte sich die Wellenlänge von $^1/_2\lambda = 347$ cm auf $^1/_2\lambda = 427$ cm. Zugleich rückte der Knoten des Potentiales von der Mitte der Spule um 3 cm nach dem Ende der Spule zu, an welches die Kugel angelegt war, d. h. der Potentialknoten war um 4,5 cm von diesem Spulenende und um 10,5 cm vom freien Spulenende entfernt. Die Lage des Potentialknotens wurde wiederum erkannt dadurch, dass ich die Vacuumröhre an der Spule entlang führte, während Resonanzschwingungen in der Spule erzeugt sind. Die Vacuumröhre leuchtet dann in der Knotenstelle des Potentiales nicht auf.

Ebenso vergrösserte sich die halbe Wellenlänge einer 9 cm langen Spule von 1,8 cm Durchmesser ($h/2r = 5$) von $^1/_2\lambda = 231$ cm auf $^1/_2\lambda = 314$ cm, wenn eine 18 cm grosse Messingscheibe an das eine Spulenende angelegt wurde.

Die Veränderung der Periode einer Spule durch an ein Ende angehängte Capacität kann in folgender Weise theoretisch abgeleitet werden:

Die Axenrichtung der Spule nehmen wir als z-Coordinate und setzen die Stromstärke i an einer beliebigen Stelle z der Spule

$$i = A \cdot \sin 2\pi \frac{t}{T} \cos \frac{\pi z}{2a}. \tag{11}$$

Zu diesem Anteil des Potentiales kommt bei der Spule noch der Anteil, welcher von der mit $-e$ geladenen Kreislinie im Abstand $a = h$ herrührt. Dieser Anteil ist, da $r' = r$, $a = h$ zu setzen ist:

$$V' = -\frac{e}{r}\sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{1}{(1+h^2/r^2)^n}P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)},$$

wobei

$$\mu^2 = \frac{1}{1+r^2/h^2}.$$

Daher ist das ganze elektrische Potential an dem einen Spulenende

$$V_1 = V + V' = \frac{e}{r}\left\{2 - \sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)}}{(1+h^2/r^2)^n}\right\},$$

am anderen Spulenende ist das Potential

$$V_2 = -V_1.$$

Die Potentialdifferenz der Spulenenden ist daher

$$V_1 - V_2 = 2V_1 = \frac{e}{C},$$

falls C die Capacität der Spule bedeutet. Daher ist

$$C = \frac{r}{2\left\{2 - \sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)}}{(1+h^2/r^2)^n}\right\}}.$$

Die Zahlenfactoren sind nun wegen unserer Annahme, dass die ganze Ladung der Spule auf zwei Kreislinien an ihren Enden concentrirt sein soll, correcturbedürftig. Da sich die Ladungen der Spule nicht auf zwei Kreislinien, sondern auf mehrere Drahtwindungen verteilen, die man ersetzt denken kann durch zwei Kreiscylinder von endlicher Breite, so wird die Capacität etwas grösser sein, wie nach obiger Formel. Wir können daher setzen

(3) $$C = \frac{\alpha r}{2\left\{2 - \sum_{0}^{\infty}{}_{n}\frac{P_0^{(2n)}P_\mu^{(2n)}}{(1+h^2/r^2)^n}\right\}},$$

wobei

$$\alpha > 1.$$

Dieser Zahlenfactor α wird um so grösser als 1 sein, je grösser h/r ist, weil sich dann die Ladungen der Spule auf

um so mehr Drahtwindungen verteilen. Wenn nun also auch der numerische Wert von α nicht sicher bestimmt ist und α noch von h/r als etwas abhängig zu denken ist, so kann man doch setzen:

$$C = r\,\varphi\,(r/h), \tag{4}$$

wobei φ eine Function des Verhältnisses r/h bedeutet.

Nun ist die elektrische Eigenperiode T eines Systems der Selbstinduction L und der Capacität C_m (in elektromagnetischem Maass) durch die Thomson-Kirchhoff'sche Formel bestimmt:

$$T = 2\pi\sqrt{L\,C_m},$$

daher die Eigenwellenlänge λ durch die Formel

$$\lambda = 2\pi\sqrt{L\,C}, \tag{5}$$

falls C die Capacität nach elektrostatischem Maasse bedeutet. Setzen wir die hier berechneten Werte von L und C ein, so entsteht

$$\lambda = 2\pi\sqrt{\frac{2\,l^2}{\pi}\,\frac{r}{h}\,\varphi\,(r/h)} = l\,\chi\,(r/h), \tag{6}$$

d. h. *es entsteht die Formel* (B) *der p. 313, wenn man die Abhängigkeit des λ von g/δ ignorirt.* In der That ist ja bei grossen Werten $h/2\,r$ die Abhängigkeit des f von g/δ gering.

Wenn man die Entwickelung nach Kugelfunctionen nur bis zum zweiten Gliede ($n=1$) treibt, was für $h/r \geqq {}^3/_2$ genügt, so entsteht aus (3) für die Spulencapacität die Formel:

$$C = 2\,\alpha\,r\,\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2}, \tag{7}$$

d. h. nach (2) und (5):

$$\frac{\lambda}{2} = 2\,l\sqrt{\alpha\,\pi\cdot\frac{r}{h}\cdot\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2}}. \tag{8}$$

Es müsste also sein:

$$f = \frac{l}{2\,\lambda} = 2\sqrt{\alpha\,\pi\,\frac{r}{h}\cdot\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2}}. \tag{9}$$

Diese Formel ist im Folgenden mit den Beobachtungen an kernlosen Spulen verglichen für $g/\delta = 1{,}09$.

Es würden sich folgende Werte für $2\sqrt{\alpha\pi}$ ergeben:

$h/2r$	6	5,5	5	4,5	4	3,5	3	2,8	2,6	2,4	2,2	2	1,8
$2\sqrt{\alpha\pi}$	4,76	4,64	4,52	4,42	4,32	4,22	4,17	4,16	4,13	4,10	4,07	4,04	4,0

$h/2r$	1,6	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,35	0,3
$2\sqrt{\alpha\pi}$	3,98	3,93	3,89	3,88	3,83	3,82	3,82	3,79	3,69	3,56	3,38	3,1

Man sieht also, dass α mit wachsendem $h/2r$ etwas z nimmt, wie zu erwarten war; innerhalb des Intervalles

$$2{,}2 \geqq h/2r \geqq 1{,}0$$

ist Formel (9) innerhalb einer Genauigkeit von 5 Proc. erfüll und zwar würde der Mittelwert von α sein:

$$2\sqrt{\alpha\pi} = 3{,}97, \quad \alpha = 1{,}26.$$

Angenähert gelten also die theoretischen Betrachtung — Sie werden noch viel besser bei den Spulen auf Voll- u Hohlkernen erfüllt, wie folgende Tabelle lehrt, in welcher Werte von $f.\sqrt{h/r}$ bei $g/\delta = 1{,}09$ für Spulen auf verschieden Kernen angegeben ist. Für genügend grosse h/r ist ja nach

$$f.\sqrt{h/r} = \sqrt{\alpha\pi}. \tag{10}$$

In der That zeigt sich besonders bei den Spulen Holzkernen das Product $f\sqrt{h/r}$ in grossen Intervallen h/r c stant, *sodass die Tabelle gut zur Berechnung des Wertes bei einem beliebigen h/r*, welches auf den Tabellen p. 322 u. nicht angeführt ist, *benutzt werden kann.*[1])

12. *Spulen von wenigen Windungen und einfache Kr*

Wie die Tabellen p. 322 u. 323 lehren, hat f für ein wisses kleines $h/2r$ ($h/2r = 0{,}08$ bis $0{,}05$ je nach g/δ u

1) Andererseits kann man die Ausgleichung der Beobachtungsfeh sehr zweckmässig durch Ausgleichung der Werte $f\sqrt{h/r}$ vornehmen. D ist bei Aufstellung der Tabellen p. 322 u. 323 teilweise geschehen.

	$f.\sqrt{h/r}$ bei $g/\delta = 1{,}09$ für Spulen auf						
$h:2r$	Ebonit	kernlos	Ebonitröhre $w/r = 1/20$	Glasröhre $w/r = 1/20$	Esche oder Rotbuche	Weissbuche	Eiche
6,0	2,57	2,38	2,39	2,42	2,65	2,70	2,78
5,5	2,51	2,32	2,33	2,36	2,60	2,64	2,67
5,0	2,45	2,26	2,27	2,30	2,54	2,58	2,61
4,5	2,39	2,20	2,21	2,24s	2,48	2,53	2,56
4,0	2,33s	2,15	2,16	2,20	2,43	2,49	2,51
3,5	2,30	2,10	2,12	2,16	2,41	2,46	2,48
3,0	2,28	2,07s	2,10	2,14	2,39	2,44	2,46
2,8	2,27s	2,06s	2,09	2,18s	2,39	2,44	2,46
2,6	2,27	2,05	2,08	2,13	2,39	2,44	2,46
2,4	2,26	2,03	2,07	2,12s	2,39	2,44	2,46
2,2	2,25s	2,01	2,06	2,12	2,39	2,44	2,46
2,0	2,25	1,99	2,05	2,11s	2,39	2,44	2,46
1,8	2,24	1,97	2,04	2,11	2,39	2,44	2,46
1,6	2,23	1,95	2,03	2,10	2,39	2,44	2,46
1,4	2,22	1,92s	2,02	2,09	2,38	2,43	2,46
1,2	2,21	1,90	2,01	2,08	2,38	2,43	2,46
1,0	2,20	1,88	2,00	2,07	2,38	2,43	2,46
0,9	2,20	1,87	1,99	2,07	2,38	2,43	2,46
0,8	2,20	1,86	1,98s	2,07	2,38	2,43	2,46
0,7	2,19s	1,85	1,98	2,07	2,38	2,43	2,46
0,6	2,18	1,83	1,96	2,05	2,37	2,42	2,45
0,5	2,13s	1,79	1,93	2,03	2,32	2,37	2,40
0,4	2,06	1,72	1,85s	1,97	2,25	2,29	2,32
0,3s	2,00	1,67	1,80	1,92	2,18	2,22	2,25
0,3	1,98s	1,61	1,74	1,90	2,11	2,15	2,18
0,2s	1,86	1,54s	1,67	1,86	2,03	2,07	2,10
0,2	1,77	1,47	1,58s	1,82	1,93	1,97	2,00
0,1s	1,66s	1,38	1,50	1,75	1,82	1,85	1,88
0,1	1,50s	1,25	1,39	1,61	1,64	1,65	1,70
0,09	1,47	1,22	1,37	1,57	1,60	1,63	1,66
0,08	1,41	1,17	1,32	1,52	1,55	1,58	1,60
0,07	1,33s	1,11	1,26s	1,46	1,46	1,48	1,50
0,06	1,25s	1,04	1,19	1,37	1,37	1,38	1,40
0,05	1,13s	0,94	1,09s	1,25	1,25	1,26	1,28
0,04	1,01s	0,84	0,98	1,12	1,11	1,12	1,13
—	—	—	—	—	0,94	0,96	0,97

kleinste elektrische Capacität besitzt, *so sind Secundärspulen ohne Kern für Teslatransformatoren die besten.* (Es ist nur die Frage, wie man technisch die Spule am besten herstellt, ohne dass sie zu leicht deformirbar ist.)

Die procentische Aenderung p des Coefficienten f in Gleichung (B) p. 313 beim Uebergang von Spulen mit Ebonitkern (f_e) zu geometrisch ähnlichen Spulen ohne Kern (f_0), werde wieder bezeichnet durch

$$p = \frac{f_0 - f_e}{f_e} 100.$$

Es ergab sich (g/δ war entweder 1,09 oder 2,4):

Spulen ohne Kern.

$h/2r$	4,81	2,70	1,68	1,08	0,193
p %	−8,4	−9,1	−12,3	−14,5	−17,1

Dass p bei abnehmendem $h/2r$ beständig kleiner wird, war zu erwarten, da ein Spulenkern die Eigenperiode um so mehr vergrössert, je kleiner $h/2r$ ist.

Trägt man die Werte p graphisch ein, so ergiebt sich folgende Darstellung:

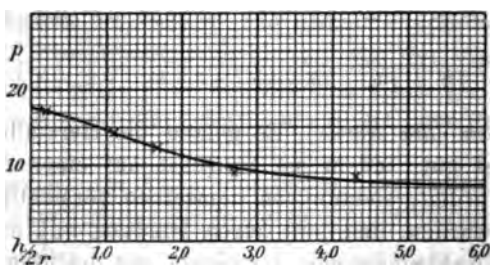


Fig. 6.

Die beobachteten Werte sind durch Kreuze × markiert. Aus dieser Curve ergiebt sich folgende Tabelle zur Berechnung des Coefficienten f_0 bei kernlosen Spulen.

$$f_0 = f_e \left(1 - \frac{p}{100}\right).$$

$h/2r$	0,2	0,4	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	4,8	6,0
p %	17	16,5	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7,5

Diese Spulen waren an Zwirnsfäden frei aufgehängt. *Wenn auf Ebonit, Holz oder Glas gestellt wurden, so vergrösserte* h *dadurch die Periode*, und zwar

bei $h/2r = 1$ um 5 Proc. bei Ebonitauflage,
um 8 „ „ Holz- oder Glasauflage,
bei $h/2r = 0{,}2$ um 4 „ „ Holzauflage.

Wenn $h/2r$ sehr klein ist, so ist nur dann der in der belle gegebene Wert von p anzuwenden, wenn die Drahtlation nicht zu dick ist (etwa nicht wesentlicher grösser, die Drahtdicke), weil sonst die Spule als eine auf Hohlrn gewickelte anzusehen ist, d. h. p kleiner wäre.

10. *Tabellen zur Berechnung der Eigenwellenlänge einer Spule.* e hier zum bequemen Gebrauch aufgestellten Tabellen sind nächst durch graphische Interpolation aus den Beobachtungen Spulen auf Ebonitvollcylindern gewonnen (vgl. p. 314), weil se exact zu wickeln sind und das Material des Spulenkernes definirtes ist. Nach §§ 7, 8 und 9 wurden danach die erte von f für Holzkerne und Hohlkerne berechnet und umkehrt bei sehr kleinem $h/2r$ die Beobachtungen an Holzd Hohlkernen zur Ergänzung der Beobachtungen an Ebonitmen benutzt. Für Holzkerne wurde auch bei grossen Werten g/δ beobachtet. Es sind drei Fälle zu unterscheiden:

a) Die Drahtwindungen haben keine Luftzwischenräume. ndungen in Ebonitrillen, oder isolirte Windungen aneinander choben.

b) Die Drahtwindungen haben Luftzwischenräume; blanker ht in nicht vertieften Rillen auf Kern.

c) Drahtwindungen in Holzrillen (ohne Luftzwischenräume).[1])

Für $g/\delta < 1{,}3$ kommt nur der Fall a) in Betracht. Er überhaupt der praktisch wichtigere.

Es bedeutet in der Tabelle h die Spulenhöhe, $2r$ den lendurchmesser, g die Ganghöhe, δ die Drahtdicke, w die ddicke des Hohlkernes.

Die halbe Eigenwellenlänge der Spule ist

$$^1/_2 \lambda = f.l,$$

ei l die Länge des Spulendrahtes ist.

1) Liegen die Drahtwindungen in Holz, so ist f etwa 2 Proc. er, als wenn die Drahtwindungen mit Baumwollisolation aneinander hoben sind. Der dementsprechende Wert von f ist aus den Tabellen, er nicht direct angegeben ist, leicht zu entnehmen, indem die Werte f in den Columnen a) um 2 Proc. zu vergrössern sind.

$h/2r$	Werte von f für Spulen														
	auf Ebonitvollkern				ohne Kern			auf Ebonitröhre, $w/r = 1/20$				auf Glas[1]-Rö $w/r = 1/$			
	g/δ				g/δ			g/δ				g/δ			
	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	1,09	1,24	2,4 a)	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	1,09	1,24	2,4 a)	
6,0	0,74	0,73	0,72	0,71	0,68s	0,67s	0,66s	0,69	0,68	0,67	0,66	0,70	0,69	0,68	
5,5	0,75s	0,74s	0,73s	0,72s	0,70	0,69	0,68	0,70s	0,69s	0,68s	0,67s	0,71	0,70	0,69	
5,0	0,77s	0,76s	0,75s	0,74s	0,71s	0,70s	0,69s	0,72	0,71	0,70	0,69	0,73	0,72	0,71	
4,5	0,79s	0,78s	0,77s	0,76s	0,73s	0,72s	0,71s	0,74	0,73	0,72	0,71	0,75	0,74	0,73	
4,0	0,82s	0,81s	0,80s	0,79	0,76	0,75	0,74	0,76s	0,75s	0,74s	0,73s	0,78	0,77	0,76	
3,5	0,87	0,86	0,84s	0,83s	0,79s	0,78s	0,77	0,80	0,79	0,78	0,77	0,82	0,81	0,80	
3,0	0,93	0,91	0,89	0,88	0,84s	0,83	0,81	0,85s	0,83s	0,82	0,81	0,87	0,85	0,83	
2,8	0,96	0,94	0,91s	0,91	0,87s	0,85s	0,83s	0,88s	0,86s	0,84s	0,83s	0,90	0,88	0,86	
2,6	0,99s	0,97	0,94s	0,94	0,90	0,88	0,86	0,91s	0,89	0,86s	0,85s	0,93	0,91	0,89	
2,4	1,03	1,00	0,98s	0,97	0,92s	0,90	0,88s	0,94s	0,92	0,90	0,89	0,97	0,94	0,92	
2,2	1,07s	1,05	1,03	1,01s	0,96	0,93s	0,92	0,98	0,96	0,94	0,92s	1,01	0,99	0,96	
2,0	1,12s	1,10s	1,08	1,06s	0,99s	0,97s	0,96	1,02s	1,00s	0,98s	0,96s	1,06	1,04	1,02	
1,8	1,18	1,16s	1,13s	1,12	1,04	1,02	1,00	1,07s	1,05s	1,03s	1,01s	1,11	1,09	1,07	
1,6	1,25s	1,23	1,19	1,17s	1,09	1,06s	1,04	1,13s	1,10s	1,08s	1,06s	1,17	1,14	1,12	
1,4	1,32s	1,29s	1,25	1,23	1,15	1,12	1,08s	1,21	1,17	1,14	1,12	1,25	1,21	1,18	
1,2	1,42s	1,37s	1,33	1,31	1,22s	1,18s	1,15	1,29s	1,25s	1,21s	1,19s	1,34	1,29	1,25	
1,0	1,55s	1,48s	1,43s	1,41s	1,33	1,27	1,22s	1,41	1,33	1,28s	1,26s	1,46	1,39	1,34	
0,9	1,64	1,56	1,50	1,48	1,39	1,32s	1,27s	1,48	1,40s	1,35s	1,33s	1,54	1,46	1,40	
0,8	1,74	1,65	1,59	1,56	1,47	1,39	1,34	1,57	1,48s	1,43s	1,41s	1,64	1,55	1,49	
0,7	1,85s	1,73	1,68	1,64	1,56	1,46	1,41	1,67	1,56	1,51	1,48	1,74	1,63	1,57	
0,6	1,99	1,84	1,77	1,73	1,67	1,54s	1,48s	1,79	1,65	1,59	1,56	1,87	1,73	1,67	
0,5	2,13s	1,95s	1,88	1,83	1,79	1,63s	1,58	1,93	1,76	1,69	1,65	2,03	1,85	1,78	
0,4	2,30s	2,10	2,00	1,95	1,92s	1,75s	1,67s	2,08	1,89	1,80	1,75	2,20	2,00	1,91	
0,3s	2,39	2,19	2,07	2,01	2,00	1,83	1,73	2,15	1,97	1,87	1,81	2,29	2,10	1,99	
0,3	2,50	2,29	2,15	2,08	2,08	1,91	1,79	2,25	2,06	1,94	1,87	2,45	2,24	2,11	
0,2s	2,63	2,43	2,25	2,17	2,18	2,02	1,87	2,36	2,18	2,02	1,95	2,63	2,43	2,25	
0,2	2,80	2,61	2,38	2,29	2,32	2,16	1,97	2,51	2,34	2,13	2,05	2,88	2,69	2,48	
0,1s	3,04	2,80	2,53	2,43	2,52	2,32	2,10	2,74	2,52	2,28	2,19	3,20	2,94	2,69	
0,1	3,36	3,10	2,74	2,63	2,79	2,57	2,28	3,11	2,86	2,58	2,43	3,6	3,3	2,9	
0,09	3,47	3,19	2,74	2,63	2,88	2,65	2,27	3,23	2,97	2,55	2,45	3,7	3,4s	2,9	
0,08	3,53	3,22	2,73	2,62	2,93	2,67	2,26	3,31	3,02	2,56	2,46	3,8	3,5	2,9	
0,07	3,57	3,23	2,71	2,60	2,96	2,68	2,25	3,38	3,05	2,56	2,45	3,9	3,5	2,9	
0,06	3,62	3,21	2,68	2,57	3,00	2,66	2,23	3,44	3,05	2,55	2,44	3,9s	3,5	2,9	
0,05	3,60	3,18	2,64	2,53	2,98	2,64	2,19	3,46	3,05	2,53	2,43	3,9s	3,5	2,9	
0,04	3,58	3,14	2,59	2,49	2,97	2,60	2,15	3,47	3,05	2,51	2,42	3,9s	3,4s	2,9	

1) Thüringer Glas.

Werte von f für Spulen auf Vollkernen

Eiche oder Rotbuche				von Weissbuche					von Eiche				
g/δ				g/δ					g/δ				
24	2,4 a)	2,4 b)	3,4—5 c)	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	3,4—5 c)	1,09	1,24	2,4 a)	2,4 b)	3,4—5 c)
75	0,74	0,73	0,74	0,78	0,77	0,76	0,75	0,76	0,79	0,77	0,76	0,75	0,76
77	0,76	0,75	0,76	0,79	0,78	0,77	0,76	0,77	0,80	0,79	0,78	0,77	0,78
79	0,78	0,77	0,78	0,82	0,81	0,80	0,79	0,80	0,83	0,82	0,81	0,80	0,81
82	0,81	0,80	0,81	0,85	0,84	0,83	0,82	0,83	0,86	0,84	0,83	0,82	0,83
84	0,83	0,82	0,84	0,88	0,87	0,86	0,85	0,86	0,89	0,87	0,86	0,85	0,86
89	0,88	0,87	0,89	0,93	0,91	0,90	0,89	0,90	0,94	0,91	0,90	0,89	0,90
96	0,93	0,92	0,94	0,99	0,97	0,95	0,94	0,96	1,00	0,98	0,96	0,95	0,97
99	0,97	0,96	0,98	1,03	1,00	0,98	0,97	0,99	1,04	1,02	1,00	0,99	1,01
02	1,00	0,99	1,01	1,07	1,04	1,02	1,00	1,03	1,08	1,06	1,04	1,02	1,05
07	1,05	1,03	1,06	1,11	1,08	1,06	1,04	1,07	1,12	1,10	1,08	1,06	1,09
12	1,10	1,08	1,11	1,16	1,13	1,11	1,09	1,12	1,17	1,15	1,13	1,11	1,14
18	1,15	1,13	1,16	1,22	1,19	1,17	1,15	1,18	1,23	1,21	1,19	1,17	1,20
24	1,21	1,19	1,22	1,29	1,26	1,24	1,22	1,25	1,30	1,28	1,26	1,24	1,27
30	1,27	1,25	1,28	1,36	1,33	1,30	1,28	1,31	1,37	1,34	1,32	1,30	1,33
38	1,35	1,33	1,36	1,45	1,41	1,37	1,35	1,38	1,47	1,43	1,40	1,37	1,41
48	1,43	1,41	1,44	1,57	1,52	1,47	1,45	1,48	1,59	1,53	0,48	1,45	1,50
60	1,54	1,52	1,55	1,72	1,65	1,59	1,57	1,60	1,74	1,66	1,60	1,57	1,63
69	1,62	1,59	1,63	1,81	1,73	1,66	1,63	1,67	1,83	1,74	1,68	1,64	1,71
78	1,72	1,68	1,73	1,92	1,82	1,75	1,71	1,75	1,94	1,83	1,77	1,73	1,80
88	1,81	1,77	1,82	2,05	1,92	1,84	1,80	1,84	2,08	1,95	1,88	1,84	1,91
99	1,92	1,88	1,93	2,21	2,04	1,96	1,91	1,96	2,24	2,07	1,99	1,95	2,01
12	2,04	1,99	2,04	2,37	2,18	2,09	2,04	2,10	2,40	2,19	2,11	2,06	2,12
30	2,19	2,13	2,18	2,56	2,35	2,24	2,18	2,23	2,60	2,37	2,26	2,20	2,26
39	2,26	2,19	2,25	2,65	2,43	2,31	2,24	2,30	2,69	2,46	2,33	2,26	2,33
50	2,34	2,26	2,32	2,78	2,54	2,39	2,31	2,37	2,82	2,59	2,43	2,35	2,42
65	2,46	2,37	2,43	2,93	2,68	2,50	2,41	2,47	2,97	2,74	2,54	2,45	2,52
82	2,59	2,49	2,55	3,12	2,86	2,64	2,54	2,60	3,16	2,95	2,69	2,59	2,66
05	2,76	2,65	2,71	3,38	3,11	2,81	2,70	2,76	3,43	3,15	2,85	2,74	2,80
4	3,0	2,8$_5$	2,8$_5$	3,7	3,4$_5$	3,0$_5$	2,9	2,8$_5$	3,8	3,5	3,1	2,9$_5$	2,9
5	3,0	2,8$_5$	2,8	3,8$_5$	3,5$_5$	3,0$_5$	2,9$_5$	2,8	3,9	3,6	3,1	2,9$_5$	2,8$_5$
5	3,0	2,8$_5$	2,7$_5$	3,9	3,6	3,0$_5$	2,9$_5$	2,7$_5$	3,9$_5$	3,6	3,0$_5$	2,9$_5$	2,8
5	2,9$_5$	2,8$_5$	2,7$_5$	3,9$_5$	3,6	3,0	2,9	2,7$_5$	4,0	3,6	3,0$_5$	2,9	2,8
5	2,9	2,8	2,7$_5$	4,0	3,5$_5$	2,9$_5$	2,8$_5$	2,7$_5$	4,0$_5$	3,6	3,0	2,9	2,8
5	2,9	2,7$_5$	2,7$_5$	4,0	3,5	2,9	2,8	2,7$_5$	4,0$_5$	3,5$_5$	2,9$_5$	2,8$_5$	2,8
4$_5$	2,8$_5$	2,7	2,7	3,9$_5$	3,5	2,8$_5$	2,7$_5$	2,7	4,0	3,5	2,9	2,8	2,7$_5$
4	2,7$_5$	2,6	2,6	3,9	3,4	2,7$_5$	2,6$_5$	2,6	3,9$_5$	3,4$_5$	2,8	2,7	2,6$_5$

Die Angaben der Tabelle p. 322 sind zuverlässiger, als die der Tabelle p. 323, bei welcher wechselnde Holzbeschaffenheit Fehler verursachen kann. Am zuverlässigsten sind die Angaben von f für Ebonitvollkerne, bei denen für $h/2r > 0{,}3$ die Genauigkeit mindestens 1 Proc., für $h/2r < 0{,}3$ mindestens 2 Proc. beträgt. Für Holzkerne mag bei kleinem $h/2r$ ($h/2r < 0{,}1$) eventuell 5 Proc. Abweichung von den Angaben der Tabelle durch wechselnde Holzbeschaffenheit verursacht werden können, im allgemeinen werden aber auch bei Holzkernen die Abweichungen von den Angaben der Tabelle innerhalb 2 Proc. liegen.

Für Röhren von kleinerer Wandstärke als $w/r = {}^1/_{20}$ liegt f natürlich zwischen den Werten, welche die Tabelle für Röhren $w/r = {}^1/_{20}$ und für kernlose Spulen angiebt.

11. *Angenäherte Theorie der Eigenschwingung einer langen, engen Spule.* Wenn die Stromstärke in der Spule constant wäre, so ist (bei grossem Werte $h/2r$ strenger, bei kleinerem $h/2r$ wenigstens annähernd) die Selbstinduction der Spule

$$L = 4\pi q \frac{n^2}{h}, \tag{1}$$

wenn $q = r^2\pi$ der Spulenquerschnitt ist. Daher wäre

$$L = l^2/h.$$

Dies ist noch mit einem Factor $(2/\pi)$, der kleiner als 1 ist, zu multiplicren, da die Stromstärke in der Mitte der Spule ihren maximalen Wert hat, während sie an den Enden Null ist. Daher ist

$$L = \frac{2\,l^2}{\pi\,h}. \tag{2}$$

Die elektrische Capacität der Spule kann in folgender Weise taxirt werden: Die elektrische Ladung wächst nach den Spulenenden zu. Denken wir uns die Ladung $\pm e$ auf zwei niedrigen Cylindern (deren Höhe aber mehrere Spulenwindungen umfassen kann) an den Enden der Spule liegend, so ist die Distanz dieser Cylinder gleich der Spulenhöhe h, ihr Radius gleich dem Spulenradius r. Wenn wir diese niedrigen Cylinder einfach als unendlich dünne Kreisringe (Kreislinie) vom Radius r ansehen, so ist das Potential leicht berechenbar. Im Centrum der Kreislinie wollen wir ein Lot

enkrecht zur Kreisebene von der Länge a errichten (Fig. 7) nd senkrecht zu diesem Lot ein Lot der Länge r'. In dem Endpunkte P dieses Lotes ist nun das Potential, welches von der Kreislinie erzeugt wird, nach Kugelfunctionen entwickelbar in der Form

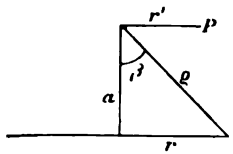


Fig. 7.

$$V = 2\pi e \sum_0^\infty \left(\frac{r'}{\varrho}\right)^n P_0^{(n)} P_\mu^{(n)},$$

wobei e die Ladung der Längeneinheit der Kreislinie ist, und

$$\mu = \cos\beta = \frac{a}{\varrho}, \qquad \varrho^2 = a^2 + r^2.$$

Nun sind alle Kugelfunctionen vom Argument Null mit ungerader Ordnungszahl n gleich Null:

$$P_0^{(n)} = 0, \text{ falls } n \text{ ungerade.}$$

Ferner ist

$$P_\mu^{(0)} = 1,$$

$$P_\mu^{(2)} = \tfrac{3}{2}\mu^2 - \tfrac{1}{2},$$

$$P_\mu^{(4)} = \frac{5.7}{2.4}\mu^4 - \frac{3.5}{2.2}\mu^2 + \frac{1.3}{2.4},$$

$$P_\mu^{(6)} = \frac{7.9.11}{2.4.6}\mu^6 - \frac{5.7.9}{2.2.4}\mu^4 + \frac{3.5.7}{2.4.2}\mu^2 - \frac{1.3.5}{2.4.6} \text{ etc.}$$

Fällt der Punkt P in grosse Nähe[1]) der Kreislinie selbst, o ist zu setzen

$$a = 0, \quad r' = r = \varrho, \quad \mu = 0,$$

laher

$$V = 2\pi e\{1 + \tfrac{1}{4} + \tfrac{9}{64} + \ldots\} = 2\pi e \,.\, 2,$$

der, wenn man die Ladung e der ganzen Kreislinie einführt:

$$e = 2\pi r \,.\, e,$$

$$V = \frac{2e}{r}.$$

1) In der Kreislinie selbst würde die Reihe für V divergent, da es eine hypergeometrische Reihe ($\alpha = \beta = 1/2$, $\gamma = 1$, $x = 1$) ist und diese divergirt, vgl. Gauss' Arbeit über die hypergeometrische Reihe § 15. In Wirklichkeit wird natürlich nicht $V = \infty$, da die Ladung nicht auf einer unendlich dünnen Kreislinie liegt. Die endliche Ausdehnung der Ladung denken wir uns dadurch ersetzt, dass P nur in grosse Nähe der Kreislinie kommt. Dann hat die Reihe für V annähernd den Wert $V = 2\pi e \,.\, 2$, strenger $V = 2\pi e \,.\, 1{,}9$.

Zu diesem Anteil des Potentiales kommt bei der Spule noch der Anteil, welcher von der mit $-e$ geladenen Kreislinie im Abstand $a = h$ herrührt. Dieser Anteil ist, da $r' = r$, $a = h$ zu setzen ist:

$$V' = -\frac{e}{r} \sum_{0}^{\infty} \frac{1}{(1 + h^2/r^2)^n} P_0^{(2n)} P_\mu^{(2n)},$$

wobei

$$\mu^2 = \frac{1}{1 + r^2/h^2}.$$

Daher ist das ganze elektrische Potential an dem einen Spulenende

$$V_1 = V + V' = \frac{e}{r} \left\{ 2 - \sum_{0}^{\infty} \frac{P_0^{(2n)} P_\mu^{(2n)}}{(1 + h^2/r^2)^n} \right\},$$

am anderen Spulenende ist das Potential

$$V_2 = -V_1.$$

Die Potentialdifferenz der Spulenenden ist daher

$$V_1 - V_2 = 2V_1 = \frac{e}{C},$$

falls C die Capacität der Spule bedeutet. Daher ist

$$C = \frac{r}{2 \left\{ 2 - \sum_{0}^{\infty} \frac{P_0^{(2n)} P_\mu^{(2n)}}{(1 + h^2/r^2)^n} \right\}}.$$

Die Zahlenfactoren sind nun wegen unserer Annahme, dass die ganze Ladung der Spule auf zwei Kreislinien an ihren Enden concentrirt sein soll, correcturbedürftig. Da sich die Ladungen der Spule nicht auf zwei Kreislinien, sondern auf mehrere Drahtwindungen verteilen, die man ersetzt denken kann durch zwei Kreiscylinder von endlicher Breite, so wird die Capacität etwas grösser sein, wie nach obiger Formel. Wir können daher setzen

(3) $$C = \frac{\alpha r}{2 \left\{ 2 - \sum_{0}^{\infty} \frac{P_0^{(2n)} P_\mu^{(2n)}}{(1 + h^2/r^2)^n} \right\}},$$

wobei

$$\alpha > 1.$$

Dieser Zahlenfactor α wird um so grösser als 1 sein, je grösser h/r ist, weil sich dann die Ladungen der Spule auf

so mehr Drahtwindungen verteilen. Wenn nun also auch r numerische Wert von α nicht sicher bestimmt ist und noch von h/r als etwas abhängig zu denken ist, so kann an doch setzen:

$$C = r\,\varphi(r/h),$$

bei φ eine Function des Verhältnisses r/h bedeutet.

Nun ist die elektrische Eigenperiode T eines Systems der lbstinduction L und der Capacität C_m (in elektromagnetischem Maass) durch die Thomson-Kirchhoff'sche Formel stimmt:

$$T = 2\pi\sqrt{L\,C_m},$$

ber die Eigenwellenlänge λ durch die Formel

$$\lambda = 2\pi\sqrt{L\,C},$$

lls C die Capacität nach elektrostatischem Maasse bedeutet. etzen wir die hier berechneten Werte von L und C ein, so ntsteht

$$\lambda = 2\pi\sqrt{\frac{2\,l^2}{\pi}\,\frac{r}{h}\,\varphi(r/h)} = l\,\chi(r/h),$$

h. *es entsteht die Formel* (B) *der p. 313, wenn man die Abgigkeit des λ von g/δ ignorirt.* In der That ist ja bei grossen erten $h/2r$ die Abhängigkeit des f von g/δ gering.

Wenn man die Entwickelung nach Kugelfunctionen nur zum zweiten Gliede ($n=1$) treibt, was für $h/r \geqq {}^3/_2$ genügt, entsteht aus (3) für die Spulencapacität die Formel:

$$C = 2\,\alpha\,r\,\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2},$$

. nach (2) und (5):

$$\frac{\lambda}{2} = 2\,l\sqrt{\alpha\,\pi\cdot\frac{r}{h}\cdot\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2}}.$$

Es müsste also sein:

$$f = \frac{l}{2\,\lambda} = 2\sqrt{\alpha\,\pi\,\frac{r}{h}\cdot\frac{2 + h^2/r^2 + r^2/h^2}{10 + 4\,h^2/r^2 + 3\,r^2/h^2}}.$$

Diese Formel ist im Folgenden mit den Beobachtungen kernlosen Spulen verglichen für $g/\delta = 1{,}09$.

Spulen auf Glasröhren (Bechergläsern).

	$w/r = 1/5$		$w/r = 1/9$	$w/r = 1/50$
$h/2r$	5,45	2,0	0,31	0,045
p %	− 8,4	− 0,9	+ 5,6	+ 7,1

Spule auf Pappröhre, $w/r = 1/12$.

$h/2r$	1,8
p %	− 4

Spule auf Eschenholzröhre, $w/r = 0{,}11 = 1/9$.

$h/2r$	0,32
p %	− 4,3

Es ergiebt sich hieraus, wie auch schon in § 3 gesagt wurde, dass durch kleine w/r die Eigenperiode verkleinert wird. Spulen auf Ebonitröhren[1]) bei bestimmtem Wert w/r nähern sich nach der ersten der hier angeführten Beobachtungsreihen in ihrer Eigenperiode um so mehr den geometrisch ähnlich gewickelten Spulen auf Ebonitvollkernen, je kleiner $h/2r$ ist. Dies stimmt auch überein mit der oben p. 308 erwähnten Thatsache, dass der Einfluss eines Holzkernes, den man in die Ebonitröhre schiebt, um so geringer wird, je kleiner $h/2r$ ist.

Für wachsende $h/2r$ müssten bei constantem Werte w/r die Spulen auf Röhre sich mehr und mehr nähern den Spulen ohne festen Kern, und zwar wird dies um so eher eintreten, je kleiner w/r ist und je kleiner die Dielektricitätsconstante des Röhrenmateriales ist.

In der That sehen wir dies an den Röhrenspulen $w/r = 1/50$ Ebonit und Glas) bestätigt. Wie wir im nächsten § sehen werden, ist für eine Spule ohne Kern bei $h/2r = 0{,}3$ der Wert $p = -17$ Proc. Für die Spule auf Ebonitröhre ist bei diesem

1) Die Beobachtungen an den Spulen auf Glasröhren sind nicht so gut untereinander vergleichbar wegen verschiedener Dielektricitätsconstanten der Glassorten.

Werte $h/2r$ der Wert $p = -10$ Proc., für die Spule auf Glasröhre $p = -4$ Proc.

Bei $h/2r = 5{,}36$ ist für die Spule auf Glasröhre $p = -6{,}1$ Proc. Für eine kernlose Spule ist $p = -7{,}5$ Proc. Für eine Ebonitröhre $w/r = 1/20$ muss daher bei $h/2r = 5{,}36$ p zwischen $-7{,}5$ und $-6{,}1$ Proc. liegen, etwa bei $p = -7$ Proc. Nimmt man an, dass zwischen $h/2r = 5{,}4$ und $h/2r = 0{,}32$ bei der Ebonitröhre sich p nahezu[1]) linear von $p = -7$ Proc. zu $p = -10$ Proc. verändern, so erhält man daher folgende Tabellen für p:

Spulen auf Ebonitröhre, $w/r = 1/20$.

$h/2r$	0,04	0,05	0,06	0,075	0,09	0,105	0,13	0,16
p %	−3	−4	−5	−6	−7	−8	−9	−10

$h/2r$	0,2	0,32	1,0	1,5	2,2	3,2	4,2	6
p %	−10,5	−10	−9,5	−9	−8,5	−8	−7,5	−7

Spulen auf Glasröhre, $w/r = 1/20$.

$h/2r$	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,7—6,0
p %	+10	+9	+8	+7	+5	+3	0	−2	−4	−5	−6

9. *Spulen ohne Kerne.* Es gelang die Herstellung solcher Spulen recht gut, indem sie zunächst auf einen festen Kern gewickelt wurden, sodann von demselben vorsichtig heruntergenommen wurden, und nun durch Bindung mit drei Zwirnsfäden die Drahtwindungen der Spule mit leichtem Druck so aneinander gepresst wurden, dass eine gut cylindrische Spulengestalt wieder erhalten wurde.

Bei Spulen ohne feste (oder flüssige) *Kerne sind die kürzesten Eigenperioden zu erwarten.* Das stellte sich auch in der That heraus. Das Ansprechen der Spule auf Resonanz ist natürlich wegen Fehlens jeglicher Absorption ein tadelloses, da überdem die Spule bei dieser Herstellung die möglichst

1) Die Tabelle ist durch graphische Ausgleichung gewonnen. Die Fehler werden $1/2$ Proc. nicht überschreiten.

n	$\frac{h}{2r}$	$\frac{\lambda}{2l}$			p %
55	2,1	1,077	mit	Faden	1,6
		1,060	ohne		
29	1,0	1,415	mit	Faden	1,4
		1,395	ohne		
18	0,2 [1])	2,42	mit	Faden	3,8
		2,33	ohne		

Durch eine Baumwollisolation, welche etwa ebenso dick ist, als der Draht, wird also die Eigenperiode bei Spulen, welche mindestens so hoch sind wie breit, um etwa $1^1/_2$ Proc. vergrössert, bei kürzeren Spulen um mehr (z. B. um 4 Proc.). Dabei ist vorausgesetzt, dass die isolirten Drahtwindungen sich berühren, oder dass wenigstens ihr Abstand nicht gross ist. — Dies Resultat ist nach § 3 leicht verständlich, da die Isolation eine grössere Dielektricitätsconstante als Luft hat.

5. *Spulen mit inconstanter Ganghöhe.* Auf einen Eichenholzkern von 12,7 cm Durchmesser wurden sechs Windungen von 1 mm dickem, blankem Kupferdraht mit 5 mm constanter Ganghöhe aufgewickelt. Es ergab sich $^1/_2 \lambda = 462$ cm. Wurden die Drahtenden festgehalten, die mittleren Windungen auf 3 mm Ganghöhe zusammengedrängt, während die Ganghöhe der Endwindungen erweitert wurde, so wuchs $^1/_2 \lambda$ auf 554 cm. Wurden dagegen die Endwindungen auf 3 mm Ganghöhe zusammengedrängt, während die Ganghöhe der mittleren Windungen erweitert wurde, so nahm $^1/_2 \lambda$ ab auf 444 cm. *Bei gleicher Spulenhöhe h und Drahtlänge l hat also eine Spule mit verengten Mittelwindungen eine langsamere Schwingungsperiode, eine Spule mit verengten Endwindungen eine schnellere Schwingungsperiode, als eine Spule von constanter Ganghöhe.* Dies Resultat ist leicht verständlich auf Grund der Ueberlegung, dass die Capacität der Spule wesentlich nur von der Spulenhöhe h abhängt, da sie durch die elektrischen Kraftlinien entsteht, welche sich von dem einen Ende der Spule zum anderen Ende aus-

1) Diese Beobachtung bezieht sich auf einen dickeren Ebonitcylinder von 5,70 cm Durchmesser.

annen, während die Selbstinduction der Spule durch die omführenden Mittelwindungen entsteht. Wird also deren anghöhe g verkleinert, während h constant bleibt, so wächst e Selbstinduction der Spule, dagegen ihre Capacität bleibt nstant[1]), sodass λ zunehmen muss. Um definirte Verhältnisse erhalten, ist daher auf constante Ganghöhe der Spule zu hten, wie sie ja auch in praxi bei Spulen von isolirtem aht mit dicht aufeinander geschobenen Windungen stets rliegt. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich wiederum r auf Spulen constanter Ganghöhe. Die Constanz der Ganghe wurde entweder durch auf der Drehbank in den Holzrn der Spule sorgfältig (nicht tief) eingeschnittene Gewinde er (bei isolirtem Draht) durch dichtes Aneinanderschieben r Windungen erreicht.

6. *Die Anzahl der charakteristischen Parameter einer Spule nstanter Ganghöhe.* Als Parameter einer in Luft liegenden pule constanter Ganghöhe treten auf: n Windungszahl, g Ganghe, h Spulenhöhe, $2r$ Spulendurchmesser, l Drahtlänge, Drahtdicke, Dicke und Natur der Drahtisolation, ε Dielektrizitätsconstante des Spulenkernes, dessen Dicke auch anzugeben st, falls er ein Hohlcylinder ist.

Durch besondere Beobachtungen wurde festgestellt, dass er *Ort* der Spule auf einem längeren Kern (ob in Mitte des Kernes oder am Ende) gleichgültig war, und ebenso das Material der Stütze, auf dem der Spulenkern stand[2]), wenigstens enn diese Stütze isolirendes Material (auch Holz) war.

Es ist die Frage, wie sich die Eigenperiode T der Spule, er die Eigenwellenlänge λ aus den Parametern der Spule stimmt. Diese Parameter sind nicht alle voneinander unhängig, sondern es bestehen die Relationen:

$$h = (n-1)g, \quad l = 2r\pi n.$$

Nach dem Aehnlichkeitssatz oben p. 302 muss nun im Verhältnis der Drahtlänge l wachsen, wenn n con-

1) Etwas nimmt auch die Capacität zu, weil auch die Endwindungen h zum Teil näher kommen, selbst wenn h constant bleibt.

2) λ blieb auch dasselbe, wenn die Spule nicht aufgestellt, sondern irt frei aufgehängt wurde. Dies ist bei Spulen ohne Kern anders, l. unten.

stant bleibt, dagegen h, r, l, g und δ in gleichem Verhältnis wachsen.

Es muss daher sein[1])

$$(A) \qquad {}^1/_2\lambda = lf(n,\ h/2r,\ g/\delta,\ \varepsilon),$$

wobei f eine Function von n, $h/2r$, g/δ und ε ist und auch noch etwas abhängt von Natur und Dicke der Drahtisolation.

Um nun zunächst die Abhängigkeit von n zu prüfen, sind folgende Spulen untersucht worden auf Ebonitvollkern:

$2r$ cm	h cm	δ mm	g mm	n	l	${}^1/_2\lambda$	f	$h/2r$	g/δ	
2,77	0,57	0,4	0,52	12	105	278	2,65	0,206	1,29	dünn isolirt
5,75	1,11	0,4	0,51	23	415	1100	2,65	0,193	1,27	
5,90	1,22	0,9	2,03	7	130	307	2,37	0,207	2,26	dick isolirt
5,75	1,19	0,4	0,99	13	235	569	2,42	0,207	2,47	

Wie nun nachher beschrieben werden wird, hängt $f = {}^1/_2\lambda : l$ bei weitem am stärksten von $h/2r$ ab. Bei der zweiten Beobachtung ist $h/2r$ etwas kleiner, als bei den anderen Beobachtungen. Reducirt man diese zweite Beobachtung auf gleiches Verhältnis $h/2r = 0{,}206$, so würde für f folgen der Wert 2,64. Wie ferner schon aus dieser Tabelle hervorgeht, hängt f etwas von g/δ ab, indem es vom Wert 2,65 auf den Wert 2,40 abnimmt, wenn g/δ von 1,3 auf 2,4 wächst. Diese Abnahme von f ist aber, wie spätere Versuche zeigten, in der Nähe von $g/\delta = 1$ viel bedeutender, als für grössere Werte von g/δ, sodass man, auf gleiche Werte $h/2r$ und gleiche Werte g/δ reducirt, folgendes Resultat erhält:

n	$h/2r$	g/δ	f
12	0,206	1,29	2,65
23	0,206	1,29	2,63
7	0,207	2,26	2,37
13	0,207	2,26	2,43

1) Es ist der Factor ${}^1/_2$ vor λ gesetzt, weil dann bei einem geraden, dünnen Draht in Luft $f = 1$ wird.

Die Vergrösserung der Windungszahl n von 12 auf 23 also f um weniger als 1 Proc. verkleinert; die Vergrösserung n von 7 auf 13 hat f um $2^1/_2$ Proc. vergrössert. Die e Beobachtung ist insofern nicht exact vergleichbar mit vorletzten, weil das Isolationsmaterial in beiden Fällen s verschieden war.[1])

Bei grösseren Werten von n ist die Abhängigkeit des f n noch unbedeutender, und bleibt stets unter 1 Proc., wie nde Tabelle lehrt, welche sich auf Spulen mit Holzkern ht. Es wurde in allen drei Fällen derselbe dünn isolirte t verwendet.

h	δ	g	n	l	$^1/_2\lambda$	$h/2r$	$^1/_2\lambda$ reduc.	g/δ
8,05	0,4	1,40	58,5	350	302	4,21	302	3,5
9,51	0,4	2,30	48,5	350	304	4,14	303	5,8
11,57	0,4	3,17	37,5	350	301	3,90	295	8,0

Bei constantem l ist also auch $^1/_2\lambda$ nahezu constant, d. h. hängig von n. Die Zunahme von g/δ bewirkt nur eine ge Abnahme der auf gleiches $h/2r = 4{,}21$ reducirten en Wellenlänge ($^1/_2\lambda$ reduc.).

Die Eigenperiode der Spule ist daher von der Anzahl ihrer ungen unabhängig und man kann setzen:

$$^1/_2\lambda = l.f(h/2r,\ \ g/\delta,\ \ \varepsilon).$$

Folgende Reihe bezieht sich nun auf zwei verschiedene tante Werte g/δ und wechselndes $h/2r$. p bedeutet die entische Zunahme von $f = {}^1/_2\lambda : l$, wenn man bei constantem r von $g/\delta = 2{,}4$ übergeht zu $g/\delta = 1{,}09$.

1) Im letzten Fall waren die Drähte durch einen Baumwollfaden nander isolirt. Wurde derselbe abgewickelt, so ergab sich f bei 3 um $1^1/_2$ Proc. kleiner, als bei $n = 7$.

stant bleibt, dagegen h, r, l, g und δ in gleichem Verhältnis wachsen.

Es muss daher sein[1])

$$(A) \qquad {}^1/_2\lambda = l f(n,\ h/2r,\ g/\delta,\ \varepsilon),$$

wobei f eine Function von n, $h/2r$, g/δ und ε ist und auch noch etwas abhängt von Natur und Dicke der Drahtisolation.

Um nun zunächst die Abhängigkeit von n zu prüfen, sind folgende Spulen untersucht worden auf Ebonitvollkern:

$2r$ cm	h cm	δ mm	g mm	n	l	${}^1/_2\lambda$	f	$h/2r$	g/δ	
2,77	0,57	0,4	0,52	12	105	278	2,65	0,206	1,29	dünn isolirt
5,75	1,11	0,4	0,51	23	415	1100	2,65	0,193	1,27	
5,90	1,22	0,9	2,03	7	130	307	2,37	0,207	2,26	dick isolirt
5,75	1,19	0,4	0,99	13	235	569	2,42	0,207	2,47	

Wie nun nachher beschrieben werden wird, hängt $f = {}^1/_2\lambda : l$ bei weitem am stärksten von $h/2r$ ab. Bei der zweiten Beobachtung ist $h/2r$ etwas kleiner, als bei den anderen Beobachtungen. Reducirt man diese zweite Beobachtung auf gleiches Verhältnis $h/2r = 0{,}206$, so würde für f folgen der Wert 2,64. Wie ferner schon aus dieser Tabelle hervorgeht, hängt f etwas von g/δ ab, indem es vom Wert 2,65 auf den Wert 2,40 abnimmt, wenn g/δ von 1,3 auf 2,4 wächst. Diese Abnahme von f ist aber, wie spätere Versuche zeigten, in der Nähe von $g/\delta = 1$ viel bedeutender, als für grössere Werte von g/δ, sodass man, auf gleiche Werte $h/2r$ und gleiche Werte g/δ reducirt, folgendes Resultat erhält:

n	$h/2r$	g/δ	f
12	0,206	1,29	2,65
23	0,206	1,29	2,63
7	0,207	2,26	2,37
13	0,207	2,26	2,43

1) Es ist der Factor ${}^1/_2$ vor λ gesetzt, weil dann bei einem [illegible] dünnen Draht in Luft $f = 1$ wird.

Die Vergrösserung der Windungszahl n von 12 auf 23 hat also f um weniger als 1 Proc. verkleinert; die Vergrösserung des n von 7 auf 13 hat f um $2^1/_2$ Proc. vergrössert. Die letzte Beobachtung ist insofern nicht exact vergleichbar mit der vorletzten, weil das Isolationsmaterial in beiden Fällen etwas verschieden war.[1])

Bei grösseren Werten von n ist die Abhängigkeit des f von n noch unbedeutender, und bleibt stets unter 1 Proc., wie folgende Tabelle lehrt, welche sich auf Spulen mit Holzkern bezieht. Es wurde in allen drei Fällen derselbe dünn isolirte Draht verwendet.

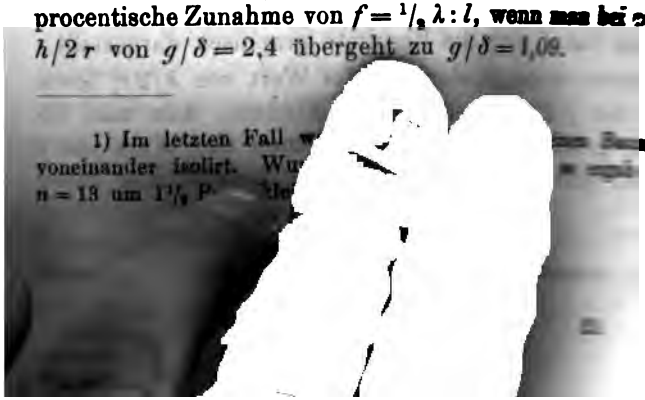
$2r$	h	δ	g	n	l	$^1/_2\lambda$	$h/2r$	$^1/_2\lambda$ reduc.	g/δ
1,91	8,05	0,4	1,40	58,5	350	302	4,21	302	3,5
2,30	9,51	0,4	2,30	48,5	350	304	4,14	303	5,8
2,97	11,57	0,4	3,17	37,5	350	301	3,90	295	8,0

Bei constantem l ist also auch $^1/_2\lambda$ nahezu constant, d. h. unabhängig von n. Die Zunahme von g/δ bewirkt nur eine geringe Abnahme der auf gleiches $h/2r = 4{,}21$ reducirten halben Wellenlänge ($^1/_2\lambda$ reduc.).

Die Eigenperiode der Spule ist daher von der Anzahl ihrer Windungen unabhängig und man kann setzen:

$$(B) \qquad {}^1/_2\lambda = l.f(h/2r,\ g/\delta,\ \varepsilon).$$

Folgende Reihe bezieht sich nun auf zwei verschiedene constante Werte g/δ und wechselndes $h/2r$. p bedeutet die procentische Zunahme von $f = {}^1/_2\lambda : l$, wenn man bei constantem $h/2r$ von $g/\delta = 2{,}4$ übergeht zu $g/\delta = 1{,}09$.



1) Im letzten Fall [illegible] voneinander isolirt. Wu[illegible] $n = 13$ um $1^1/_2$ P[illegible]

Ebonitkern.

$g/\delta = 2{,}4$ dicke Baumwollisolation[1])				$g/\delta = 1{,}09$ dünne Seidenisolation				p %
$2r$	n	$h/2r$	f	$2r$	n	$h/2r$	f	
	76	5,40	0,741					
	60	4,11	0,788		107	4,11	0,808	2,5
	53	3,63	0,826					
2,8	44	3,01	0,888	2,8	79	3,01	0,924	4,0
bis	37	2,53	0,966	bis				
3,0	30	2,10	1,061	3,0	54	2,10	1,110	4,0
	55	2,10	1,067					
	23	1,61	1,190		42	1,61	1,233	3,6
	29	1,05	1,405		29	1,05	1,521	7,9
					22	0,79	1,75	
					16	0,56	2,04	
	10	0,32	2,11					
5,8	13	0,20	2,38		12	0,20	2,80	16
bis	7	0,20	2,38	5,8				
6,1				bis	11	0,18	2,88	
				6,1	10	0,16	2,99	
					7	0,11	3,28	
					6	0,092	3,47	

Aus dieser Tabelle ist deutlich ersichtlich, wie einerseits bei constantem g/δ die Function f mit wachsendem $h/2r$ abnimmt, und andererseits bei constantem $h/2r$ die Function f mit abnehmendem g/δ wächst, und zwar um so mehr, je kleiner $h/2r$ ist.

Auf der Taf. I sind die Resultate graphisch dargestellt.

Bei kurzen weiten Spulen hat der Wert von $h/2r$, sowie der Wert von g/δ einen so starken Einfluss, dass man die Spule sehr genau wickeln muss, wenn man den Wert von f auf 1 Proc. genau bestimmen will. Die Tabelle mag daher

1) Die Isolation füllt den Raum zwischen den Drahtwindungen ganz aus.

für $h/2r < 0{,}6$ Fehler von 1—2 Proc. enthalten. Für $h/2r > 0{,}6$ halte ich die Werte von f für mindestens auf 1 Proc. richtig, wie auch schon aus dem glatten Verlauf der Curve hervorgeht, sowie daraus, dass sich bei Wiederholung einer Beobachtung (Neubewickelung der Spule)[1]) Abweichungen unter 1 Proc. ergeben. In der Tafel ist auch noch eine dritte Curve eingezeichnet für $g/\delta = 1{,}27$.

Wie stark f bei kleinem $h/2r$ von g/δ abhängt, geht aus folgender Tabelle hervor:

	$h/2r = 0{,}20$				$h/2r = 2{,}10$		
g/δ	1,07	1,09	1,27	2,4	1,08	1,24	2,4 bis 2,8
f	3,00	2,80	2,64	2,38	1,12	1,10	1,06

7. *Spulen auf Holzkernen.* Wie schon oben p. 303 gesagt wurde, ist die Eigenwellenlänge einer Spule auf Holzkern grösser als die einer genau gleich gewickelten Spule auf Ebonitkern, und zwar um so mehr, je kleiner $h/2r$ ist. Ausserdem kommt es etwas auf die Holzart an; ich habe benutzt gut trockene (alte) Kerne von Esche, Rotbuche, Weissbuche, Eiche. Die Fasern liefen der Spulenaxe parallel.

Bezeichnet man das f in Formel (B) für einen Holzkern mit f_h, für einen Ebonitkern mit f_e, und nennt man

$$p = \frac{f_h - f_e}{f_e} 100$$

die procentische Zunahme von f beim Uebergang vom Ebonitkern zum Holzkern, so ergab sich p unabhängig von g/δ. Die Abhängigkeit des p von $h/2r$ und von der Natur des Holzes ist durch folgende Beobachtungsresultate dargestellt:

---

1) Einige der Werte der Tabelle sind Mittelwerte aus zweien solcher gesonderten Beobachtungen. Die Beobachtung der Wellenlänge ist auf $^1/_4$ Proc. sicher. Dass f nicht so genau ermittelt worden ist, liegt lediglich daran, dass die Spulen nicht genügend exact gewickelt sind, und das Isolirmaterial des Drahtes Einfluss hat.

$h/2r$	Esche	Rothbuche	Weissbuche	Eiche
3,77	4,5 %	3,3 %	—	—
2,00	4,5	8	9 %	9 %
1,00	7,7	—	11,5	12,8
0,32	8,5	—	—	—
0,20	9,7	10	10,7	12,4
0,10	—	6,3	—	—
0,04	—	—	—	12,0

Die Resultate fallen nicht sehr exact aus, weil verschiedene Kerne derselben Holzart doch etwas verschiedene Dielektricitätsconstanten haben werden. Soviel geht aber aus der Tabelle hervor, dass Esche und Rotbuche sich ungefähr gleich verhalten, dass ferner Weissbuche eine grössere Dielektricitätsconstante hat und Eiche die grösste. Bei letzteren beiden Holzarten nimmt ferner p mit abnehmendem $h/2r$ weniger stark zu, als bei ersteren beiden Holzarten, was zu erklären wäre durch die Annahme, dass bei Eiche und Weissbuche die elektrische Isotropie mehr gestört ist, als bei Esche und Rotbuche, d. h. dass die Dielektricitätsconstante in Richtung der Fasern wesentlicher grösser ist, als senkrecht zu den Fasern. Bei einem isotropen Material von grösserer Dielektricitätsconstante als Ebonit muss nämlich p aus dem oben p. 303 genannten Grunde mit abnehmendem $h/2r$ wachsen. Wenn nun aber die Dielektricitätsconstante in Richtung der Spulenaxe wesentlich grösser ist, als senkrecht dagegen, so muss bei grossem $h/2r$ schon durch die verhältnismässig wenigen elektrischen Kraftlinien, welche im Innern parallel der Spulenaxe verlaufen, eine ziemlich starke Erhöhung der elektrischen Capacität der Spule, d. h. Vergrösserung von $^1/_2 \lambda$, herbeigeführt werden. Bei kleinerem $h/2r$ verlaufen die inneren elektrischen Kraftlinien der Spule zum Teil schief gegen die Spulenaxe, d. h. in Richtungen kleinerer Dielektricitätsconstante. Daher wird die Zunahme des p mit Abnahme von $h/2r$ um so geringer sein, je mehr die Dielektricitätsconstante des Spulenkernes in Richtung der Axe grösser ist, als in den dazu senkrechten Richtungen.

Durch graphische Ausgleichung habe ich aus der mit-

geteilten Tabelle folgende Werte für p angenommen, und sie den späteren Berechnungen zu Grunde gelegt.

$p = \frac{f_h - f_e}{f_e} 100$ für Holzarten.

$h/2r$	Esche und Rotbuche	Weissbuche	Eiche
6	3	5	6
5	$3^1/_2$	$5^1/_2$	$6^1/_2$
4	4	$6^1/_2$	$7^1/_2$
3	5	7	8
2	6	$8^1/_2$	$9^1/_2$
1,5	7	$9^1/_2$	11
1	8	$10^1/_2$	12
0,6	$8^1/_2$	11	$12^1/_2$
0,4	9	11	$12^1/_2$
0,2	9	11	$12^1/_2$
0,1	9	11	$12^1/_2$
0,05	9	$10^1/_2$	12

8. *Spulen auf Hohlkernen* (*Röhren*). Bei Spulen auf Hohlkernen kommt es ausser auf die Verhältnisse $h/2r$ und g/δ auch auf das Verhältnis $w:r$, d. h. Wandstärke zu Radius des Kernes an. Nennt man wiederum p die procentische Zunahme von f beim Uebergang vom Ebonitkern zum Hohlkern, d. h. ist

$$p = \frac{f_h - f_e}{f_e} 100,$$

so ergiebt sich p unabhängig von g/δ, aber abhängig von $h/2r$ und $w:r$. Folgende Werte von p wurden beobachtet:

Spule auf Ebonitröhre, $w/r = 0{,}05 = {}^1/_{20}$.

$h/2r$	0,32	0,20	0,16	0,11	0,09	0,067
p %	−10,0	−10,8	− 9,7	−7,9	−8,4	−4,6

Spule auf Glasröhre, $w/r = 0{,}05 = {}^1/_{20}$.

$h/2r$	5,36	2,00	0,64	0,33
p %	− 6,1	− 6,1	− 6,1	− 4,0

Verringert man die Länge der Spule, indem man auf den Ebonithohlcylinder entweder weniger Windungen oder dieselbe Windungszahl von dünnerem Draht wickelt, so verringert sich der Einfluss der Einfügung des Holzkernes, weil bei einer kurzen Spule die im Innenraum der Spule verlaufenden elektrischen Kraftlinien um so mehr am Spulenmantel, d. h. im Ebonithohlcylinder, verlaufen, je näher sich die Spulenenden kommen, d. h. je kürzer die Spule ist. Folgende Tabelle giebt darüber Aufschluss: Es bedeutet h die Höhe der Spule (d. h. die Distanz der Mitten ihrer Endwindungen, vgl. Fig. 5), $2r$ ihren mittleren Durchmesser (der dadurch gefunden wird, dass $2r\pi . n = l$, falls n die Windungszahl und l die Länge des Spulendrahtes bedeutet), ferner ist λ_1 die Eigenwellenlänge der auf dem Ebonithohlcylinder gewickelten Spule, λ_2 die Eigenwellenlänge nach Einsetzung des Holzkernes.

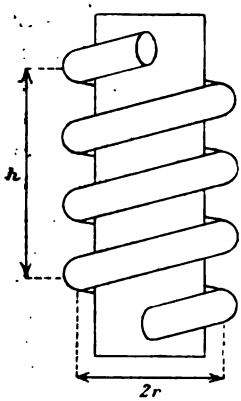


Fig. 5.

Einfluss eines Holzkernes im Ebonithohlcylinder.

h	$\frac{h}{2r}$	λ_1	λ_2	$\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$
2,0 cm	0,32	365	411	1,13
1,2	0,20	567	627	1,10
1,0	0,16	508	549	1,08
0,66	0,11	402	417	1,04
0,55	0,09	360	379	1,05

4. *Einfluss der Drahtisolation auf die Eigenperiode der Spule. Dünne Isolation mit Seide übt keinen Einfluss auf die Eigenperiode der Spule aus, dagegen erhöht dickere Isolation die Eigenperiode um 1—4 Proc., nämlich um so mehr, je kürzer die Spule im Vergleich zu ihrem Durchmesser ist.* Z. B. ergab eine Spule der Höhe $h = 14{,}9$ cm, bei der in $n = 48$ Windungen ein 1 mm dicker, blanker Draht der Länge $l = 461$ cm mit genau constanter Ganghöhe[1]) von 3,17 mm auf einen Holzkern von

1) Zu diesem Zwecke war ein Gewinde in den Holzkern auf der Drehbank, wenig vertieft, eingeschnitten.

2,96 cm Durchmesser gewickelt war, als halbe Eigenwellenlänge den Wert $^1/_2 \lambda = 347$ cm.

Wurde nun dieser Draht abgewickelt und ersetzt durch einen 1 mm dicken, mit gewachster Baumwolle doppelt isolirtem Draht, der mit Isolation 2,1 mm dick war, so war $l = 478$ cm, und $^1/_2 \lambda = 368$ cm. Daher ist

	$^1/_2 \lambda : l$	$h : 2r$
Blanker Draht	0,753	4,87
Isolirter Draht	0,770	4,71

Das Verhältnis $h : 2r$ der Spulenhöhe zum Spulendurchmesser ist nun in beiden Fällen nicht dasselbe, und da $^1/_2 \lambda : l$ von diesem Verhältnis abhängt, so muss dies berücksichtigt werden, um den Einfluss der Drahtisolation allein zu beurteilen. Bringt man diese (weiter unten ermittelte) Correction an, so würde folgen:

	$\frac{h}{2r}$	$\frac{\lambda}{2l}$	p %
Blanker Draht	4,87	0,753	1,8
Isolirter Draht	4,87	0,767	

d. h. der alleinige Einfluss der Drahtisolation bewirkt 1,8 Proc. Zunahme des Verhältnisses $\lambda : 2l$.

Noch in anderer Weise konnte dieser Einfluss constatirt werden:

Auf einen Ebonitcylinder von 2,72 cm Dnrchmesser wurde ein 0,4 mm dicker, dünn mit Seide isolirter Kupferdraht auf der Drehbank aufgewickelt und zugleich ein 0,6 mm dicker Baumwollfaden, der sich knapp zwischen die Drahtwindungen legte. Nachdem die Eigenperiode bestimmt war, wurde der Faden abgewickelt, während die Drahtwindungen genau ihre Lage beibehielten. Stets ergab sich dann eine deutliche Verkleinerung von $^1/_2 \lambda$. Folgendes sind die Resultate:

nur darauf, dass ein bestimmtes d, welches bei der Aichung an der Teilung abgelesen wird, die an dem Horizontalarme der einen Platte des Condensators C angebracht ist, genau dieselbe Distanz der Condensatorplatten bei der Messung der Spulen S ergiebt, und das ist der Fall, wenn zwischen Aichung und Beobachtung der Spulen der Condensator C nicht auseinander genommen wird und nur kurze Zeit[1]) zwischen beiden Beobachtungsreihen verstreicht. Wie schon oben gesagt, sind die Condensatorplatten an zwei verticale Ebonithalter e, e an-

---

wobei δ die Plattendicke bedeutet. Es ist $\delta = 1$ mm, $r = 5$ cm. Dieser Wert ist noch mit $\sqrt{\varepsilon}$ zu multipliciren, falls ε die Dielektricitätsconstante des Petroleums ist. Dieselbe ergab sich zu $\sqrt{\varepsilon} = 1{,}41$, da in diesem Verhältnis die vom Erreger erzeugten Wellen standen, wenn der Condensator C mit Petroleum, bez. mit Luft umgeben war. Berechnet man C nach obiger Formel und multiplicirt mit 1,41, so erhält man

d	3	5	7	9	11	13	15	17	19	22	26	31	39
$\frac{1}{2}\lambda/\sqrt{C}$	85,6	85,9	86,5	87,2	88,3	89,4	90,7	90,5	91,7	92,4	93,9	96,1	98,5

d. h. es ist thatsächlich $\frac{1}{2}\lambda \sim \sqrt{C}$, die Abweichung bei grösseren Werten von d liegt wesentlich daran, dass die Formel für C dann immer noch zu ungenau ist. Das regelmässige Wachsen der Zahlen $\frac{1}{2}\lambda : \sqrt{C}$ spricht zugleich für die Zuverlässigkeit der Beobachtungen. Legen wir den Wert 85,6 für $d = 3$ mm zu Grunde, so müsste nach der Formel $\lambda = 2\pi\sqrt{L \cdot C}$, wo L die Selbstinduction des Erregerkreises ist, diese den Wert haben $L = 744$ cm. Nach M. Wien (Wied Ann. 53. p. 931. 1894) ist nun für einen Draht der Länge l, der Dicke 2ϱ, der eine Kreisfläche vom Radius r umspannt: $L = 2\,l\,(\text{lognat}\ 8\,r/\varrho - 2)$. Hier ist $l = 2.32$ cm zu setzen, da jede Erregerhälfte 32 cm lang war, $2\,r = 21$ cm, $\varrho = 0{,}15$ cm. Zu diesem Werte von L ist noch die Selbstinduction der beiden $\frac{1}{2}$ mm dicken, 9 cm langen Drähte a zu addiren. Für zwei parallele Drähte der Länge l', der Dicke $2\varrho'$, deren relativer Abstand d' beträgt, ist (vgl. P. Drude, Physik des Aethers, p. 364) $L' = 4\,l'\,\text{lognat}\ d'/\varrho'$. Hier ist zu setzen $l' = 9$, $\varrho' = 0{,}025$, $d' = 5$. Daher folgt in Summa $L = 554 + 188 = 742$ cm. Diese genaue Uebereinstimmung mit der aus $\frac{1}{2}\lambda$ und C erhaltenen Zahl von L (744 cm) ist aber insofern etwas zufällig, als die Drähte a nicht genau geführte Paralleldrähte wegen ihrer Verbindung mit den Condensatorplatten sein konnten.

1) Wenn der Condensator C mehrere Tage in Petroleum stehen bleibt, so biegen sich merklich die 7 mm dicken, 15 mm breiten, 12 cm langen Ebonitarme, welche die Platten des Condensators tragen. Innerhalb der Beobachtungszeit zwischen zwei Aichungen (2 Stunden) trat aber solche Biegung nicht merklich ein.

geschraubt und diese wiederum an zwei horizontale Metallarme h, h, welche in Schlittenführungen auf isolirenden Glasstützen g, g ruhen (Fig. 2). Bei der Resonanzeinstellung auf eine zu beobachtende Spule S wurde nun der eine (eventuell durch Mikrometerschraube) verschiebliche Horizontalarm mit der Hand gefasst, d. h. zur Erde abgeleitet. Dadurch kann die Capacität des Condensators C etwas grösser sein, als wenn beide Horizontalarme isolirt sind. Allerdings wird dies nur

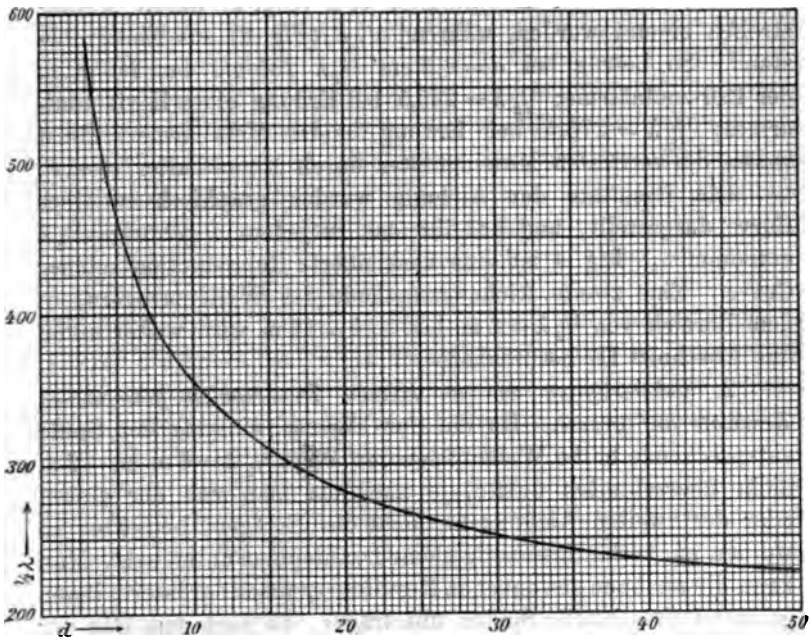


Fig. 4.

merklich werden, wenn die Distanz der Condensatorplatten C gross ist (5 cm), d. h. die Capacität klein. Ob dies merklich ist, oder nicht, kann bei der Aichungsmethode dadurch leicht erkannt werden, ob die Resonanzlagen des Bügels B andere werden, wenn die Horizontalarme der Platten des Condensators C isolirt oder zur Erde abgeleitet sind. Bei einer Plattendistanz $d = 4{,}8$ cm war $^1/_2 \lambda = 224{,}5$ cm, falls beide Horizontalarme isolirt waren; $^1/_2 \lambda = 225{,}0$ falls ein Horizontalarm zur Erde abgeleitet wurde; $^1/_2 \lambda = 227{,}0$ falls beide Horizontalarme ge-

erdet wurden. Bei kleineren Plattendistanzen d waren die Aenderungen von $^1/_2\lambda$ durch Erdung der Horizontalarme kleiner bez. unmerklich. Da bei der Beobachtung der Spulen nur ein Horizontalarm geerdet wird und die Distanz d fast stets kleiner als 3 cm war, so ist daher die dadurch hervorgebrachte Capacitätsänderung zu vernachlässigen, falls man die Genauigkeit der Messungen nicht höher als $^1/_4$ Proc. treiben will. — Dagegen waren derartige Capacitätsvermehrungen sehr merkbar, wenn die Ebonithalter e, e (Fig. 2) durch Metallstreifen ersetzt wurden, während e', e' (Fig. 2) aus Ebonit bestand. So betrug bei $d = 4{,}8$ cm $^1/_2\lambda$ 235 cm bei Isolation der Horizontalarme; $^1/_2\lambda = 245{,}5$ bei Erdung eines Horizontalarmes; $^1/_2\lambda = 275{,}5$ bei Erdung beider Metallarme. Meist waren die verticalen Messinghalter durch Ebonithalter ersetzt.

Die Resultate der Aichung wurden graphisch in einer Curve dargestellt, und aus ihr das zu jedem d gehörige $^1/_2\lambda$ entnommen. Fig. 4 ist eine verkleinerte Reproduction solcher Curve. Eine zweite Aichungsmethode des Wellenerregers, in dem Bereich von $^1/_2\lambda = 6$ m bis $^1/_2\lambda = 12$ m wird weiter unten (im Abschnitt II) besprochen.

2. *Uebertragung der an kleinen Drahtspulen gewonnenen Resultate auf grosse.* Da die der Eigenschwingung der Spule entsprechende halbe Wellenlänge den Wert $^1/_2\lambda = 6$ m bis 12 m nicht überschreiten durfte, je nachdem man sich der ersten oder der zweiten Aichungsmethode des Erregers bediente, so wurden nur verhältnismässig kleine Drahtspulen untersucht. Man kann die an ihnen gewonnenen Resultate exact auf grössere, ihnen geometrisch ähnliche Spulen übertragen, da nach dem Bau der Maxwell'schen Differentialgleichungen des elektromagnetischen Feldes *die Perioden der Eigenschwingungen geometrisch ähnlicher Systeme der Länge entsprechender Strecken proportional ist.*[1])

3. *Einfluss der Natur des Spulenkernes und der Spulenumgebung auf die Eigenperiode der Spule.* Wickelt man einen bestimmten Draht in durchaus gleicher geometrischer Anordnung auf Cylinder von verschiedenem Material, *so wächst die Eigenperiode der Spule mit der Dielektricitätsconstante des Spulenkernes*, aber langsamer als proportional zur Quadratwurzel aus

1) M. Abraham, Wied. Ann. 66. p. 442. 1898.

seiner Dielektricitätsconstante. Dies ist leicht verständlich, da die Spulenperiode proportional mit der Quadratwurzel der Dielektricitätsconstante der Umgebung zunehmen muss, wenn die Spule in einem unbegrenzten homogenen Medium liegt. Die elektrische Grundschwingung auf einer Spule erfolgt nun in der Weise, dass in der Mitte ihrer ganzen Drahtlänge die Stromstärke ein Maximum der Schwingungsamplitude besitzt, dagegen das Potential an den Spulenenden. Diese zeigen daher periodisch positive und negative freie elektrische Ladung. Die zwischen den Spulenden sich ausspannenden elektrischen Kraftlinien verlaufen vorzugsweise im Aussenraum der Spule, zum kleinen Teil aber auch im Innenraum der Spule, und zwar letzteres um so mehr, je kürzer die Spule im Vergleich zu ihrem Durchmesser ist. Wird nun die Dielektricitätsconstante im Innenraum der Spule erhöht, so muss wegen der im Innenraum der Spule verlaufenden elektrischen Kraftlinien die Capacität zwischen den Spulenenden wachsen, daher die Eigenperiode der Spule wachsen, wenn die Dielektricitätsconstante des Spulenkernes grösser wird, und zwar dies um so mehr, je kürzer die Spule relativ zu ihrem Durchmesser ist. *Spulen auf Hohlcylindern isolirender Substanzen haben daher auch kürzere Eigenperioden, als Spulen auf Vollcylindern*, natürlich um so mehr, je dünner der Hohlcylinder ist.

Wird die Spule anstatt in Luft in ein Bad von isolirender Flüssigkeit (Petroleum) *getaucht, so wächst daher* (wegen der im Aussenraum der Spule verlaufenden elektrischen Kraftlinien) *wiederum ihre Eigenperiode.*

Einige Beispiele mögen diese Sätze illustriren:

Aus 1 mm dickem, blanken Kupferdraht wurde eine Spule von 15 mm innerem Durchmesser und 26 cm Höhe in 100 Windungen hergestellt. Bezeichnet man die Wellenlänge, welche ihrer elektrischen Eigenschwingung in Luft entspricht, mit λ ($\lambda = 3 . 10^{10} . T$, falls T die Eigenperiode ist), so ergab sich, falls die Spule in Luft lag, $^1/_2 \lambda = 276$ cm. Wurde aber die Spule in ein mit Petroleum gefülltes Glasgefäss von 11 cm Weite eingesenkt, so ergab sich $^1/_2 \lambda = 360$ cm. Das Verhältnis der Wellenlängen $360/276 = 1{,}31$ ist noch etwas kleiner, als die Quadratwurzel aus der Dielektricitätsconstante $\sqrt{\varepsilon} = 1{,}41$ des Petroleums, weil die

Spule zum Teil (auf 2 cm Länge) noch aus dem Petroleum herausragte. Wurde die Spule dann wieder aus dem Petroleum genommen und auf eine Glasröhre von 15 mm äusserem Durchmesser und 1,2 mm Wandstärke aufgeschoben (ohne dass dabei die Ganghöhe oder Länge der Spule verändert wurde), so ergab sich $^1/_2 \lambda = 290$. Die geringe Vergrösserung des $^1/_2 \lambda$ von 276 auf 290 entsteht durch die wenigen elektrischen Kraftlinien der Spule, welche in der Glaswand parallel zur Spulenaxe verlaufen. Wurde nun ins Innere der Glasröhre Petroleum gegossen, so vergrösserte sich die Eigenwellenlänge λ der Spule nicht merklich (weil die Spule sehr lang und die Glaswand ziemlich dick im Vergleich zum Spulendurchmesser ist), wurde dagegen destillirtes Wasser in die Glasröhre eingegossen, so vergrösserte sich $^1/_2 \lambda$ auf 354 cm. — Nun wurde das Wasser wieder ausgegossen und die leere Glasröhre mit aufgewickelter Spule in der Mitte eines im Lichten 23 cm hohen, 4,7 cm weiten Cylinders aus 3 mm dickem Glase aufgestellt. Es ergab sich $^1/_2 \lambda = 320$ cm. Die Vergrösserung von 290 cm auf 320 cm entsteht durch die elektrischen Kraftlinien im Aussenraum der Spule, welche teilweise in der Wand des äusseren Glascylinders verlaufen. Wurde nun in diesen Petroleum eingegossen, so vergrösserte sich $^1/_2 \lambda$ weiter auf $^1/_2 \lambda = 340$ cm. Wird aber der äussere Glascylinder weiter gewählt (11 cm Durchmesser), so ergiebt Petroleumfüllung $^1/_2 \lambda = 364$ cm.

Als anderes Beispiel will ich eine Spule wählen, welche kurz im Vergleich zu ihrem Durchmesser ist. Auf einen Ebonitcylinder von 5,9 cm Durchmesser und 2,7 cm Höhe wurde aus isolirtem 1 mm dickem Kupferdrahte, der mit Isolation 2 mm dick war, eine Spule aus 10 Windungen gewickelt[1]); die einzelnen Windungen waren dicht aufeinander geschoben, sodass die Höhe der Spule 2 cm betrug. Die Länge des Kupferdrahtes betrug 192 cm. Eine genau gleich hergestellte Spule derselben Länge wurde auf einem gut trockenen Eichenholzcylinder von denselben Dimensionen gewickelt. Sodann wurden beide Spulenkerne hohl gedreht, sodass die

1) Die Enden der Spule wurden durch kleine Einkerbungen im Ebonitcylinder festgehalten.

Spulen auf Hohlcylindern von $1^1/_2$ mm Wandstärke (beim Ebonit) bez. $3^1/_2$ mm Wandstärke (beim Holz) lagen. Es ergaben sich folgende Eigenwellenlängen:

	$^1/_2 \lambda$
Ebonithohlcylinder	365 cm
Holzhohlcylinder	386
Ebonitvollcylinder	406
Holzvollcylinder	440

Hiernach muss Holz eine grössere Dielektricitätsconstante als Ebonit haben. Dies ist nun in der That der Fall, wie ich direct constatiren konnte, indem ich $^1/_2$ mm dünne, aus demselben Holz- bez. Ebonitstück geschnittene Platten zwischen die 3 mm im Durchmesser haltenden Platten eines Condensators brachte[1]), welcher nach der von mir früher beschriebenen Methode[2]) in die Resonanzleitung eines kleinen Blondlot'schen Erregers eingeschaltet wurde, welcher elektrische Schwingungen von 73 cm Wellenlänge, in Luft gemessen, erzeugte.

Der Condensator zeigte die grösste Capacität (und deutliche elektrische Absorption) für die senkrecht zu den Fasern geschnittene Holzplatte, geringere Capacität (und keine elektrische Absorption) für die parallel zu den Fasern geschnittenen Holzplatten und die kleinste Capacität für die Ebonitplatte. Die Dielektricitätsconstante des Ebonits ist nur wenig kleiner, als die der parallel zu den Fasern geschnittenen Holzplatten, dagegen beträchtlich kleiner als die Dielektricitätsconstante der senkrecht zu den Fasern geschnittenen Holzplatte. Die Dielektricitätsconstante des Holzes ist also parallel zu den Fasern am grössten, und auch senkrecht zu den Fasern noch grösser, als die Dielektricitätsconstante des Ebonits. Damit steht im Einklang die von Righi[3]) und Mack[4]) am Holz ge-

1) Die Platten hatten folgende Dicken:

Holz, senkrecht zu den Fasern	0,428 mm
Holz, parallel zu den Fasern	0,442
Holz, parallel zu den Fasern	0,475
Ebonitplatte	0,465

Sie passten knapp zwischen die Condensatorplatten.

2) P. Drude, Wied. Ann. **61.** p. 466. 1897.

3) A. Righi, Mem. R. Acc. della Sc. Bologna **4.** p. 487. 1894; Wied. Ann. **55.** p. 389. 1895.

4) K. Mack, Wied. Ann. **54.** p. 342. 1895.

fundene elektrische Doppelbrechung. Letzterer hat speciell am Tannenholz[1]) die beiden elektrischen Brechungsexponenten beobachtet:

$$n_1 = 1{,}75, \quad n_1^2 = 3{,}06 \text{ senkrecht zu den Fasern}$$
$$n_2 = 2{,}15, \quad n_2^2 = 4{,}62 \text{ parallel zu den Fasern.}$$

Genauer[2]) gemessen habe ich die Dielektricitätsconstante des Holzes nicht, weil man nach der benutzten Methode das Holz in eine Flüssigkeit gleicher Dielektricitätsconstante hätte einlagern müssen, wobei man nicht sicher die Veränderung beurteilen kann, den die Dielektricitätsconstante des Holzes durch capillares Einsaugen der Flüssigkeit erfährt. Dagegen habe ich die Dielektricitätsconstante des Ebonits nach dieser Art Nullmethode[3]) (durch Einlagern in Benzol-Acetonmischungen) bestimmt zu $\varepsilon = 2{,}79$, und zwar ergab sich genau der gleiche Wert an zwei Ebonitstücken verschiedener Herkunft, die zu den Spulenkernen gedient haben, und zwar sowohl in Richtung parallel zur Axe der Ebonitcylinder, als in der dazu senkrechten Richtung.

Auch die elektrische Absorption des Holzes in Richtungen parallel zur Faser machte sich an den Spulen deutlich bemerkbar[4]), indem die Spule auf dem Holzvollcylinder dem Erregerkreise mehr (auf 17 cm) genähert werden musste, als die Spule auf dem Ebonitvollcylinder (deren Abstand 21 cm vom Erregerkreis betrug), um gleich deutliches Ansprechen der Vacuumröhre im Resonanzfalle zu erzielen. Selbst die Spule auf dem dünnen Holzhohlcylinder wurde vom Erreger noch merklich schwächer inductiv erregt, als die Spulen auf den Ebonitcylindern. *Für die beste Construction der Teslatransformatoren sind daher Spulenkerne aus Holz zu vermeiden, und am besten gar keine Spulenkerne*[5]) *oder Kerne aus Ebonit- oder allenfalls auch Glaskerne (oder Röhren) zu verwenden.*[6])

1) l. c. **56.** p. 729. 1895.

2) Roh beurteilt liegen die beiden Dielektricitätsconstanten von Eschenholz bei den Werten, die von Mack für Tannenholz angegeben sind.

3) Vgl. H. Starke, Wied. Ann. **60.** p. 629. 1897; K. F. Löwe, Wied. Ann. **66.** p. 402. 1898.

4) Bei sehr langen, dünnen Spulen weniger, als bei kürzeren, weiteren.

5) Durch einige schmale Ebonitstangen, oder auch dünne Metallstangen kann der Spule Halt gegeben werden.

6) Auch Pappröhren absorbiren etwas.

Wenn man einen guten Leiter in das Innere der Spule bringt, so wird die Intensität ihrer Erregung natürlich auch sehr vermindert und zugleich wird die Eigenwellenlänge der Spule kürzer. So verringerte sich bei der Spule auf dem Holzhohlcylinder $^1/_2\,\lambda$ von 386 cm auf $^1/_2\,\lambda = 344$ cm, als ein 3 cm hoher, $^1/_2$ mm dicker Messinghohlcylinder von 5,2 cm äusserem Durchmesser in das Spuleninnere eingeführt wurde und zugleich musste die Spule von 17 cm bis auf 1 cm dem Erregerkreise genähert werden, um wieder deutliches Ansprechen der Vacuumröhre zu erhalten. Wurde in den mit dünnerem isolirtem Draht bewickelten Ebonithohlcylinder (Drahtlänge 226,5 cm) dieser Messingcylinder eingeführt, so verringerte sich $^1/_2\,\lambda$ von 567 cm (ohne Messingcylinder) auf $^1/_2\,\lambda = 415$ cm (mit Messingcylinder). Beide Resultate, sowohl die Schwächung der Erregung, als die Verkleinerung der Eigenperiode sind zu erklären durch den von der Spule im Messingcylinder (tertiär) inducirten Strom, welcher dem Spulenstrom entgegen gerichtet fliesst und daher auch kleinere Selbstinduction für die Spule hervorbringt (wie der Secundärstrom eines Transformators).

Dieselben Veränderungen in λ ergeben sich bei diesen kurzen Spulen bei Veränderung der Natur des Spulenkernes, wie bei der oben p. 303 behandelten langen Spule, nur sind alle Wirkungen noch deutlicher, weil die Spule kurz und weit ist, daher mehr elektrische Kraftlinien das Spuleninnere durchsetzen (vgl. oben p. 303). Wenn z. B. die Spule mit dem Holzhohlcylinder ($^1/_2\,\lambda$ ursprünglich 386 cm) auf ein 6 cm hohes Becherglas von 1 mm Wandstärke aufgeschoben wurde (mit dem Holzcylinder), so wuchs $^1/_2\,\lambda$ auf 397 cm. Wurde nun Petroleum in das Becherglas gegossen, so wuchs $^1/_2\,\lambda$ weiter auf 412 cm (während oben p. 304 bei der engen Spule die Einführung von Petroleum in das Glasrohr nichts ausmachte). Wurde anstatt Petroleum Wasser in das Becherglas gegossen, so wuchs sogar $^1/_2\,\lambda$ auf 511 cm.

Wurde in den die Spule tragenden Ebonithohlcylinder ein bis auf 1 mm Spielraum passender Holzkern (Weissbuche) eingesetzt, so wuchs $^1/_2\,\lambda$ von 365 cm auf 411 cm, d. h. die Spule nimmt dann eine mittlere Stellung ein zwischen der auf dem Ebonitvollcylinder und der auf dem Holzvollcylinder.

Verringert man die Länge der Spule, indem man auf den Ebonithohlcylinder entweder weniger Windungen oder dieselbe Windungszahl von dünnerem Draht wickelt, so verringert sich der Einfluss der Einfügung des Holzkernes, weil bei einer kurzen Spule die im Innenraum der Spule verlaufenden elektrischen Kraftlinien um so mehr am Spulenmantel, d. h. im Ebonithohlcylinder, verlaufen, je näher sich die Spulenenden kommen, d. h. je kürzer die Spule ist. Folgende Tabelle giebt darüber Aufschluss: Es bedeutet h die Höhe der Spule (d. h. die Distanz der Mitten ihrer Endwindungen, vgl. Fig. 5), $2r$ ihren mittleren Durchmesser (der dadurch gefunden wird, dass $2r\pi . n = l$, falls n die Windungszahl und l die Länge des Spulendrahtes bedeutet), ferner ist λ_1 die Eigenwellenlänge der auf dem Ebonithohlcylinder gewickelten Spule, λ_2 die Eigenwellenlänge nach Einsetzung des Holzkernes.

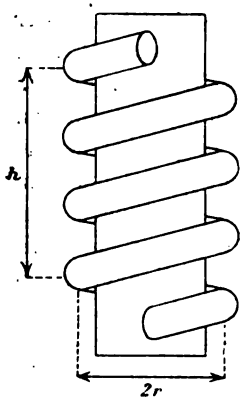


Fig. 5.

Einfluss eines Holzkernes im Ebonithohlcylinder.

h	$\frac{h}{2r}$	λ_1	λ_2	$\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$
2,0 cm	0,32	365	411	1,13
1,2	0,20	567	627	1,10
1,0	0,16	508	549	1,08
0,66	0,11	402	417	1,04
0,55	0,09	360	379	1,05

4. *Einfluss der Drahtisolation auf die Eigenperiode der Spule. Dünne Isolation mit Seide übt keinen Einfluss auf die Eigenperiode der Spule aus, dagegen erhöht dickere Isolation die Eigenperiode um 1—4 Proc., nämlich um so mehr, je kürzer die Spule im Vergleich zu ihrem Durchmesser ist.* Z. B. ergab eine Spule der Höhe $h = 14{,}9$ cm, bei der in $n = 48$ Windungen ein 1 mm dicker, blanker Draht der Länge $l = 461$ cm mit genau constanter Ganghöhe[1]) von 3,17 mm auf einen Holzkern von

1) Zu diesem Zwecke war ein Gewinde in den Holzkern auf der Drehbank, wenig vertieft, eingeschnitten.

2,96 cm Durchmesser gewickelt war, als halbe Eigenwellenlänge den Wert $^1/_2 \lambda = 347$ cm.

Wurde nun dieser Draht abgewickelt und ersetzt durch einen 1 mm dicken, mit gewachster Baumwolle doppelt isolirtem Draht, der mit Isolation 2,1 mm dick war, so war $l = 478$ cm, und $^1/_2 \lambda = 368$ cm. Daher ist

	$^1/_2 \lambda : l$	$h : 2r$
Blanker Draht	0,753	4,87
Isolirter Draht	0,770	4,71

Das Verhältnis $h : 2r$ der Spulenhöhe zum Spulendurchmesser ist nun in beiden Fällen nicht dasselbe, und da $^1/_2 \lambda : l$ von diesem Verhältnis abhängt, so muss dies berücksichtigt werden, um den Einfluss der Drahtisolation allein zu beurteilen. Bringt man diese (weiter unten ermittelte) Correction an, so würde folgen:

	$\frac{h}{2r}$	$\frac{\lambda}{2l}$	p %
Blanker Draht	4,87	0,753	1,8
Isolirter Draht	4,87	0,767	

d. h. der alleinige Einfluss der Drahtisolation bewirkt 1,8 Proc. Zunahme des Verhältnisses $\lambda : 2l$.

Noch in anderer Weise konnte dieser Einfluss constatirt werden:

Auf einen Ebonitcylinder von 2,72 cm Dnrchmesser wurde ein 0,4 mm dicker, dünn mit Seide isolirter Kupferdraht auf der Drehbank aufgewickelt und zugleich ein 0,6 mm dicker Baumwollfaden, der sich knapp zwischen die Drahtwindungen legte. Nachdem die Eigenperiode bestimmt war, wurde der Faden abgewickelt, während die Drahtwindungen genau ihre Lage beibehielten. Stets ergab sich dann eine deutliche Verkleinerung von $^1/_2 \lambda$. Folgendes sind die Resultate:

n	$\frac{h}{2r}$	$\frac{\lambda}{2l}$			p %
55	2,1	1,077	mit	Faden	1,6
		1,060	ohne		
29	1,0	1,415	mit	Faden	1,4
		1,395	ohne		
13	0,2 [1])	2,42	mit	Faden	8,8
		2,33	ohne		

Durch eine Baumwollisolation, welche etwa ebenso dick ist, als der Draht, wird also die Eigenperiode bei Spulen, welche mindestens so hoch sind wie breit, um etwa $1^1/_2$ Proc. vergrössert, bei kürzeren Spulen um mehr (z. B. um 4 Proc.). Dabei ist vorausgesetzt, dass die isolirten Drahtwindungen sich berühren, oder dass wenigstens ihr Abstand nicht gross ist. — Dies Resultat ist nach § 3 leicht verständlich, da die Isolation eine grössere Dielektricitätsconstante als Luft hat.

5. *Spulen mit inconstanter Ganghöhe.* Auf einen Eichenholzkern von 12,7 cm Durchmesser wurden sechs Windungen von 1 mm dickem, blankem Kupferdraht mit 5 mm constanter Ganghöhe aufgewickelt. Es ergab sich $^1/_2 \lambda = 462$ cm. Wurden die Drahtenden festgehalten, die mittleren Windungen auf 3 mm Ganghöhe zusammengedrängt, während die Ganghöhe der Endwindungen erweitert wurde, so wuchs $^1/_2 \lambda$ auf 554 cm. Wurden dagegen die Endwindungen auf 3 mm Ganghöhe zusammengedrängt, während die Ganghöhe der mittleren Windungen erweitert wurde, so nahm $^1/_2 \lambda$ ab auf 444 cm. *Bei gleicher Spulenhöhe h und Drahtlänge l hat also eine Spule mit verengten Mittelwindungen eine langsamere Schwingungsperiode, eine Spule mit verengten Endwindungen eine schnellere Schwingungsperiode, als eine Spule von constanter Ganghöhe.* Dies Resultat ist leicht verständlich auf Grund der Ueberlegung, dass die Capacität der Spule wesentlich nur von der Spulenhöhe h abhängt, da sie durch die elektrischen Kraftlinien entsteht, welche sich von dem einen Ende der Spule zum anderen Ende aus-

1) Diese Beobachtung bezieht sich auf einen dickeren Ebonitcylinder von 5,70 cm Durchmesser.

spannen, während die Selbstinduction der Spule durch die stromführenden Mittelwindungen entsteht. Wird also deren Ganghöhe g verkleinert, während h constant bleibt, so wächst die Selbstinduction der Spule, dagegen ihre Capacität bleibt constant[1]), sodass λ zunehmen muss. Um definirte Verhältnisse zu erhalten, ist daher auf constante Ganghöhe der Spule zu achten, wie sie ja auch in praxi bei Spulen von isolirtem Draht mit dicht aufeinander geschobenen Windungen stets vorliegt. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich wiederum nur auf Spulen constanter Ganghöhe. Die Constanz der Ganghöhe wurde entweder durch auf der Drehbank in den Holzkern der Spule sorgfältig (nicht tief) eingeschnittene Gewinde oder (bei isolirtem Draht) durch dichtes Aneinanderschieben der Windungen erreicht.

6. *Die Anzahl der charakteristischen Parameter einer Spule constanter Ganghöhe.* Als Parameter einer in Luft liegenden Spule constanter Ganghöhe treten auf: n Windungszahl, g Ganghöhe, h Spulenhöhe, $2r$ Spulendurchmesser, l Drahtlänge, δ Drahtdicke, Dicke und Natur der Drahtisolation, ε Dielektricitätsconstante des Spulenkernes, dessen Dicke auch anzugeben ist, falls er ein Hohlcylinder ist.

Durch besondere Beobachtungen wurde festgestellt, dass der *Ort* der Spule auf einem längeren Kern (ob in Mitte des Kernes oder am Ende) gleichgültig war, und ebenso das Material der Stütze, auf dem der Spulenkern stand[2]), wenigstens wenn diese Stütze isolirendes Material (auch Holz) war.

Es ist die Frage, wie sich die Eigenperiode T der Spule, oder die Eigenwellenlänge λ aus den Parametern der Spule bestimmt. Diese Parameter sind nicht alle voneinander unabhängig, sondern es bestehen die Relationen:

$$h = (n-1)g, \quad l = 2r\pi n.$$

Nach dem Aehnlichkeitssatz oben p. 302 muss nun λ im Verhältnis der Drahtlänge l wachsen, wenn n con-

1) Etwas nimmt auch die Capacität zu, weil auch die Endwindungen sich zum Teil näher kommen, selbst wenn h constant bleibt.

2) λ blieb auch dasselbe, wenn die Spule nicht aufgestellt, sondern isolirt frei aufgehängt wurde. Dies ist bei Spulen ohne Kern anders, vgl. unten.

stant bleibt, dagegen h, r, l, g und δ in gleichem Verhältnis wachsen.

Es muss daher sein[1])

$$(A) \qquad {}^1/_2\lambda = lf(n,\ h/2r,\ g/\delta,\ \varepsilon),$$

wobei f eine Function von n, $h/2r$, g/δ und ε ist und auch noch etwas abhängt von Natur und Dicke der Drahtisolation.

Um nun zunächst die Abhängigkeit von n zu prüfen, sind folgende Spulen untersucht worden auf Ebonitvollkern:

$2r$ cm	h cm	δ mm	g mm	n	l	${}^1/_2\lambda$	f	$h/2r$	g/δ	
2,77	0,57	0,4	0,52	12	105	278	2,65	0,206	1,29	dünn isolirt
5,75	1,11	0,4	0,51	23	415	1100	2,65	0,193	1,27	
5,90	1,22	0,9	2,03	7	130	307	2,37	0,207	2,26	dick isolirt
5,75	1,19	0,4	0,99	13	235	569	2,42	0,207	2,47	

Wie nun nachher beschrieben werden wird, hängt $f = {}^1/_2\lambda : l$ bei weitem am stärksten von $h/2r$ ab. Bei der zweiten Beobachtung ist $h/2r$ etwas kleiner, als bei den anderen Beobachtungen. Reducirt man diese zweite Beobachtung auf gleiches Verhältnis $h/2r = 0{,}206$, so würde für f folgen der Wert 2,64. Wie ferner schon aus dieser Tabelle hervorgeht, hängt f etwas von g/δ ab, indem es vom Wert 2,65 auf den Wert 2,40 abnimmt, wenn g/δ von 1,3 auf 2,4 wächst. Diese Abnahme von f ist aber, wie spätere Versuche zeigten, in der Nähe von $g/\delta = 1$ viel bedeutender, als für grössere Werte von g/δ, sodass man, auf gleiche Werte $h/2r$ und gleiche Werte g/δ reducirt, folgendes Resultat erhält:

n	$h/2r$	g/δ	f
12	0,206	1,29	2,65
23	0,206	1,29	2,63
7	0,207	2,26	2,37
13	0,207	2,26	2,43

1) Es ist der Factor ${}^1/_2$ vor λ gesetzt, weil dann bei einem geraden, dünnen Draht in Luft $f = 1$ wird.

Die Vergrösserung der Windungszahl n von 12 auf 23 hat also f um weniger als 1 Proc. verkleinert; die Vergrösserung des n von 7 auf 13 hat f um $2^1/_2$ Proc. vergrössert. Die letzte Beobachtung ist insofern nicht exact vergleichbar mit der vorletzten, weil das Isolationsmaterial in beiden Fällen etwas verschieden war.[1])

Bei grösseren Werten von n ist die Abhängigkeit des f von n noch unbedeutender, und bleibt stets unter 1 Proc., wie folgende Tabelle lehrt, welche sich auf Spulen mit Holzkern bezieht. Es wurde in allen drei Fällen derselbe dünn isolirte Draht verwendet.

$2r$	h	δ	g	n	l	$^1/_2\lambda$	$h/2r$	$^1/_2\lambda$ reduc.	g/δ
1,91	8,05	0,4	1,40	58,5	350	302	4,21	302	3,5
2,30	9,51	0,4	2,30	48,5	350	304	4,14	303	5,8
2,97	11,57	0,4	3,17	37,5	350	301	3,90	295	8,0

Bei constantem l ist also auch $^1/_2\lambda$ nahezu constant, d. h. unabhängig von n. Die Zunahme von g/δ bewirkt nur eine geringe Abnahme der auf gleiches $h/2r = 4{,}21$ reducirten halben Wellenlänge ($^1/_2\lambda$ reduc.).

Die Eigenperiode der Spule ist daher von der Anzahl ihrer Windungen unabhängig und man kann setzen:

$$(B) \qquad {}^1/_2\lambda = l.f(h/2r,\ g/\delta,\ \varepsilon).$$

Folgende Reihe bezieht sich nun auf zwei verschiedene constante Werte g/δ und wechselndes $h/2r$. p bedeutet die procentische Zunahme von $f = {}^1/_2\lambda : l$, wenn man bei constantem $h/2r$ von $g/\delta = 2{,}4$ übergeht zu $g/\delta = 1{,}09$.

1) Im letzten Fall waren die Drähte durch einen Baumwollfaden voneinander isolirt. Wurde derselbe abgewickelt, so ergab sich f bei $n = 13$ um $1^1/_2$ Proc. kleiner, als bei $n = 7$.

Ebonitkern.

$g/\delta = 2{,}4$ dicke Baumwollisolation[1])				$g/\delta = 1{,}09$ dünne Seidenisolation				p %
$2r$	n	$h/2r$	f	$2r$	n	$h/2r$	f	
	76	5,40	0,741					
	60	4,11	0,788		107	4,11	0,808	2,5
	53	3,63	0,826					
2,8	44	3,01	0,888	2,8	79	3,01	0,924	4,0
bis	37	2,53	0,966	bis				
3,0	30	2,10	1,061	3,0	54	2,10	1,110	4,0
	55	2,10	1,067					
	23	1,61	1,190		42	1,61	1,233	3,6
	29	1,05	1,405		29	1,05	1,521	7,9
					22	0,79	1,75	
					16	0,56	2,04	
	10	0,32	2,11					
5,8	13	0,20	2,88		12	0,20	2,80	16
bis	7	0,20	2,88	5,8				
6,1				bis	11	0,18	2,88	
				6,1	10	0,16	2,99	
					7	0,11	3,28	
					6	0,092	3,47	

Aus dieser Tabelle ist deutlich ersichtlich, wie einerseits bei constantem g/δ die Function f mit wachsendem $h/2r$ abnimmt, und andererseits bei constantem $h/2r$ die Function f mit abnehmendem g/δ wächst, und zwar um so mehr, je kleiner $h/2r$ ist.

Auf der Taf. I sind die Resultate graphisch dargestellt.

Bei kurzen weiten Spulen hat der Wert von $h/2r$, sowie der Wert von g/δ einen so starken Einfluss, dass man die Spule sehr genau wickeln muss, wenn man den Wert von f auf 1 Proc. genau bestimmen will. Die Tabelle mag daher

1) Die Isolation füllt den Raum zwischen den Drahtwindungen ganz aus.

für $h/2r < 0{,}6$ Fehler von 1—2 Proc. enthalten. Für $h/2r > 0{,}6$ halte ich die Werte von f für mindestens auf 1 Proc. richtig, wie auch schon aus dem glatten Verlauf der Curve hervorgeht, sowie daraus, dass sich bei Wiederholung einer Beobachtung (Neubewickelung der Spule)[1]) Abweichungen unter 1 Proc. ergeben. In der Tafel ist auch noch eine dritte Curve eingezeichnet für $g/\delta = 1{,}27$.

Wie stark f bei kleinem $h/2r$ von g/δ abhängt, geht aus folgender Tabelle hervor:

	$h/2r = 0{,}20$				$h/2r = 2{,}10$		
g/δ	1,07	1,09	1,27	2,4	1,08	1,24	2,4 bis 2,8
f	3,00	2,80	2,64	2,38	1,12	1,10	1,06

7. *Spulen auf Holzkernen.* Wie schon oben p. 303 gesagt wurde, ist die Eigenwellenlänge einer Spule auf Holzkern grösser als die einer genau gleich gewickelten Spule auf Ebonitkern, und zwar um so mehr, je kleiner $h/2r$ ist. Ausserdem kommt es etwas auf die Holzart an; ich habe benutzt gut trockene (alte) Kerne von Esche, Rotbuche, Weissbuche, Eiche. Die Fasern liefen der Spulenaxe parallel.

Bezeichnet man das f in Formel (B) für einen Holzkern mit f_h, für einen Ebonitkern mit f_e, und nennt man

$$p = \frac{f_h - f_e}{f_e} 100$$

die procentische Zunahme von f beim Uebergang vom Ebonitkern zum Holzkern, so ergab sich p unabhängig von g/δ. Die Abhängigkeit des p von $h/2r$ und von der Natur des Holzes ist durch folgende Beobachtungsresultate dargestellt:

---

1) Einige der Werte der Tabelle sind Mittelwerte aus zweien solcher gesonderten Beobachtungen. Die Beobachtung der Wellenlänge ist auf $^1/_4$ Proc. sicher. Dass f nicht so genau ermittelt worden ist, liegt lediglich daran, dass die Spulen nicht genügend exact gewickelt sind, und das Isolirmaterial des Drahtes Einfluss hat.

von C nur ein genügend kräftiges Inductorium und Teslatransformator verwenden, damit überhaupt ein Funkenspiel zur oscillatorischen Entladung von C zu stande gebracht werden kann. — Wenn man die Primärleitung aus einem grösseren Kreise aufbaut, als es hier geschehen ist (21 cm Durchmesser), kann man natürlich die Wellenlänge noch weiter steigern.

14. *Oberschwingungen von Spulen.* Dieselben können nach der dargelegten Methode leicht constatirt werden mit genügend langen Spulen. Bei einer Spule[1]) auf Ebonitvollcylinder von $2r = 2{,}83$ cm, $h = 11{,}52$ cm, d. h. $h/2r = 4{,}07$ ergaben sich drei Resonanzeinstellungen des Condensators C, die erste (kräftigste Resonanz) ergab die Wellenlänge:

$$^1/_2 \lambda = 771 \text{ cm (Grundschwingung)},$$

die zweite:

$$^1/_2 \lambda_1 = 466 \text{ cm (1. Oberschwingung)},$$

die dritte:

$$^1/_2 \lambda_2 = 351 \text{ cm (2. Oberschwingung)}.$$

Dass dies Oberschwingungen waren, konnte leicht constatirt werden, indem die Vacuumröhre an der Spule entlang geschoben wurde. Es ergaben sich bei Einstellung des Condensators C auf $^1/_2 \lambda = 466$ cm zwei Nullstellen der Spule, an denen die Vacuumröhre nicht leuchtete.[2])

Bei der zweiten Oberschwingung ergaben sich drei Nullstellen, eine in der Mitte der Spule, und zwei um je 1 cm vom Spulenende entfernt. Diese Distanz ist kleiner, als der Hälfte der Distanz zweier Nullstellen entspricht ($4{,}76 : 2 = 2{,}4$ cm), die Potentialknoten teilen also die Spule nicht in gleiche Intervalle von je $^1/_4 \lambda$.

Für eine andere Spule von $2r = 2{,}76$ cm, $h = 5{,}6$ cm, d. h. $h/2r = 2{,}02$, $n = 114$, $\delta = 0{,}4$, $g = 0{,}5$, $l = 994$ cm ergab sich

$$^1/_2 \lambda = 1102 \text{ cm (Grundschwingung)},$$

$$^1/_2 \lambda_1 = 651 \text{ cm (1. Oberschwingung)}.$$

---

1) Es war $n = 107$, $\delta = 1$ mm, $g/\delta = 1{,}09$, $l = 953$ cm.

2) Bei intensiverer magnetischer Koppelung, die man einfach durch Annäherung der Spule an den Erreger erhält, leuchten die Spulendrähte selbst. Die Knoten der Potentialschwankung kennzeichnen sich dann durch Dunkelstellen an der Spule. Dies ist dieselbe Erscheinung, welche in grösserem Maassstabe kürzlich A. Seibt (Elektrotechn. Zeitschr. 1902. p. 411. Heft 19; Dissert. Rostock 1902) beschrieben hat.

Die Oberschwingungen sind also nicht harmonisch zur Grundschwingung (offenbar wegen der intensiven magnetischen Koppelung der einzelnen Teile, in die sich eine Spule bei einer Oberschwingung teilt). Das Verhältnis der Schwingungszahlen von Grundschwingung zu den Oberschwingungen hängt etwas von $h/2r$ ab, denn es ist

	$h/2r = 4{,}1$	$h/2r = 2{,}0$
$\lambda : \lambda_1$	1,65	1,69

15. *Vergrösserung der Periode von Drahtspulen durch angelegte Capacität.* Wurde an die auf Rotbuchenkern gewickelte Spule der Parameter:

$h/2r$	h	$2r$	g	n	δ	l	$^1/_2\lambda$
5	15	3	3,16	48	1	461	347

an das eine Drahtende eine Messinghohlkugel von 7,8 cm äusserem Durchmesser angelegt, so vergrösserte sich die Wellenlänge von $^1/_2\lambda = 347$ cm auf $^1/_2\lambda = 427$ cm. Zugleich rückte der Knoten des Potentiales von der Mitte der Spule um 3 cm nach dem Ende der Spule zu, an welches die Kugel angelegt war, d. h. der Potentialknoten war um 4,5 cm von diesem Spulenende und um 10,5 cm vom freien Spulenende entfernt. Die Lage des Potentialknotens wurde wiederum erkannt dadurch, dass ich die Vacuumröhre an der Spule entlang führte, während Resonanzschwingungen in der Spule erzeugt sind. Die Vacuumröhre leuchtet dann in der Knotenstelle des Potentiales nicht auf.

Ebenso vergrösserte sich die halbe Wellenlänge einer 9 cm langen Spule von 1,8 cm Durchmesser ($h/2r = 5$) von $^1/_2\lambda = 231$ cm auf $^1/_2\lambda = 314$ cm, wenn eine 18 cm grosse Messingscheibe an das eine Spulenende angelegt wurde.

Die Veränderung der Periode einer Spule durch an ein Ende angehängte Capacität kann in folgender Weise theoretisch abgeleitet werden:

Die Axenrichtung der Spule nehmen wir als z-Coordinate und setzen die Stromstärke i an einer beliebigen Stelle z der Spule

$$i = A \cdot \sin 2\pi \frac{t}{T} \cos \frac{\pi z}{2a}. \tag{11}$$

Bei $z = 0$ liegt dann der Strombauch, d. h. der Potentialknoten, bei $z = a$ liegt der Stromknoten, d. h. der Potentialbauch. Dies ist das freie Ende der Spule, während bei $z = -a'$ eine Capacität C' angelegt sein möge. Bezeichnet man das Potential der Spule an einer beliebigen Stelle z mit V, so muss an dem Spulenende $z = -a'$, an welchem das Spulenpotential identisch ist mit dem Potential auf der angelegten Capacität, die Bedingung erfüllt sein:

$$i = -C' \frac{\partial V}{\partial t} \quad \text{für} \quad z = -a', \tag{12}$$

wenn die positive Stromrichtung nach der positiven z-Axe gerechnet wird, d. h. von C' fortgerichtet.

Bezeichnet man nun die auf der Länge dz der Spule an einer beliebigen Stelle z vorhandene elektrische Ladung durch $e \,.\, dz$, so muss diese dadurch entstehen, dass an dieser Stelle weniger Strom austritt, als eintritt. Daher entsteht die Relation:

$$-\frac{\partial i}{\partial z} = \frac{\partial e}{\partial t}. \tag{13}$$

Andererseits ist für jede Stelle z der Spule

$$e = \mathfrak{C} \,.\, V, \tag{14}$$

wenn $\mathfrak{C}$ die Capacität der Längeneinheit der Spule ($dz = 1$) an der Stelle z bedeutet. Aus (11), (13) und (14) gewinnt man

$$\mathfrak{C} \frac{\partial V}{\partial t} = A \sin 2\pi \frac{t}{T} \cdot \frac{\pi}{2a} \sin \frac{\pi z}{2a}, \tag{15}$$

und daher ergiebt (12) die Bedingung:

$$\cos \frac{\pi a'}{2a} = \frac{C'}{\mathfrak{C}} \cdot \frac{\pi}{2a} \sin \frac{\pi a'}{2a}, \tag{16}$$

oder

$$\frac{\pi}{2a} \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{2} \frac{a'}{a} = \frac{\mathfrak{C}}{C'}. \tag{17}$$

Diese Gleichung kann zunächst dazu benutzt werden, um bei beobachteten a und a' die Capacität $\mathfrak{C}$ der Längeneinheit der Spule zu finden. In dem oben angeführten Falle war z. B. $a = 10{,}5$, $a' = 4{,}5$, $C' = 3{,}9$ cm (gleich Radius der Messingkugel). Daher folgt aus (17)

$$\mathfrak{C} = 3{,}9 \cdot \frac{\pi}{21} \operatorname{tg} 38{,}5^0 = 0{,}465,$$

für die Capacität der Längeneinheit der Spule an der Stelle $z = \pm 4{,}5$ cm.

Nun ist nach der Formel (7) oben p. 327 die ganze Capacität C einer Spule der Länge $h = 2a'$ gegeben. Diese Capacität C verteilt sich auf die Länge $a' = h/2$, jedoch nicht gleichmässig, sondern die Elemente dz der Spule haben um so mehr Gewicht, je weiter sie vom Potentialknoten entfernt sind. Die Capacität $\mathfrak{C}$ der Längeneinheit der Spule an der Stelle $z = a'$ wird also dadurch erhalten, dass die ganze Capacität C dividirt wird durch eine Länge, die kleiner als a' sein muss, nämlich durch die Länge

$$\int_0^{a'} dz \sin \frac{\pi z}{2a'} = \frac{2}{\pi} a'.$$

Daher wird nach (7):

$$(18) \qquad \mathfrak{C}_{(z=a')} = \frac{C}{a'} \cdot \frac{\pi}{2} = \alpha \pi \frac{r}{a'} \frac{2 + \left(\frac{2a'}{r}\right)^2 + \left(\frac{r}{2a'}\right)^2}{10 + 4\left(\frac{2a'}{r}\right)^2 + 8\left(\frac{r}{2a'}\right)^2}.$$

In unserem Falle ist $\alpha = 1{,}8$ [1]), $r = 1{,}5$, $a' = 4{,}5$, daher

$$\mathfrak{C} = 0{,}465,$$

d. h. der berechnete Wert stimmt genau mit dem aus den Beobachtungen gewonnenen. Wenn nun auch diese genaue Uebereinstimmung etwas zufällig sein mag, so zeigt es doch, dass Formel (18) zur Taxirung der Spulencapacität der Längeneinheit brauchbar ist.

Die theoretische Berechnung der Veränderung von $^1/_2 \lambda$ einer Spule durch einseitig angehängte Capacität gestaltet sich daher nun so, dass man zunächst aus (17) und (18) und gegebener Gesamtlänge $a + a'$ der Spule die Grösse a berechnet, d. h. die Lage des Potentialknotens. Nun ist $^1/_2 \lambda$ sehr einfach durch die Ueberlegung zu finden, dass die Spule dieselbe Periode haben muss, wie eine freie Spule der Gesamtlänge $h = 2a$.

---

1) Zu berechnen aus Tabelle p. 329.

Daher ist allgemein die Eigenwellenlänge λ' bei angehängter Capacität C':

$$(19) \qquad {}^1/_2\,\lambda' = l \cdot \frac{2a}{h} \cdot f(2a/2r,\ g/\delta,\ \varepsilon),$$

und

$$(20) \qquad \frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{2a}{h} \cdot \frac{f(2a/2r,\ g/\delta,\ \varepsilon)}{f(h/2r,\ g/\delta,\ \varepsilon)},$$

wobei f aus den oben p. 322 u. 323 angegebenen Tabellen zu entnehmen ist, und h die Spulenhöhe bedeutet. Da $2a$ stets grösser als h ist, *so wird also die Periode einer Spule durch an einem Ende angelegte Capacität C' stets vergrössert, aber stets (d. h. selbst bei $C' = \infty$, $a = h$) um weniger als das Doppelte*, da $f(2a/2r) < f(h/2r)$.

Bei unserer Spule war $2a = 21$, $2r = 3$, $h = 15$, daher

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{21}{15} \cdot \frac{0{,}70}{0{,}78} = 1{,}26,$$

während beobachtet wurde $\lambda'/\lambda = 1{,}23$.

Wenn die angelegte Capacität C' sehr klein ist, so ist $a' = a(1-\zeta)$, wo ζ eine kleine Zahl ist. Dann wird nach (17)

$$(21) \qquad C' = \mathfrak{C} \cdot \frac{2a}{\pi} \operatorname{tg} \frac{\pi}{2}\zeta = \mathfrak{C} \cdot a\,\zeta = \mathfrak{C} \cdot \frac{h\zeta}{2},$$

falls h die Spulenhöhe ist.

Ferner ist

$${}^1/_2\,\lambda = f \cdot l, \quad {}^1/_2\,\lambda' = f \cdot l \cdot 2a/h,$$

d. h.

$$\lambda' : \lambda = 2a : h,$$

oder da $a + a' = h$ ist, so folgt

$$2a - a\zeta = h = 2a(1 - \tfrac{1}{2}\zeta),$$

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = 1 + \tfrac{1}{2}\zeta, \quad \tfrac{1}{2}\zeta = \frac{\lambda'}{\lambda} - 1.$$

Daher ergiebt (21):

$$(22) \qquad C' = \mathfrak{C} \cdot h\left(\frac{\lambda'}{\lambda} - 1\right),$$

oder, wenn man den Wert $\mathfrak{C}$ nach (18) benutzt und $h\,(= 2a')$ gross gegen $2r$ (Spulendurchmesser) ist:

$$(23) \qquad C' = \frac{a\pi}{4} \cdot 2r\left(\frac{\lambda'}{\lambda} - 1\right).$$

Durch diese Gleichungen kann man bequem sehr kleine Capacitäten bestimmen, z. B. die Capacitätsvermehrung einer Vacuumröhre durch intensives Leuchten.

Z. B. ergab eine Spule ohne Kern von 100 Windungen von 1 mm dickem blanken Kupferdraht der Höhe $h = 30$ cm und des Durchmessers $2r = 1{,}7$ cm den Wert $^1/_2 \lambda = 277$ cm bei schwachem Leuchten der an ein Spulenende gelegten Vacuumröhre, dagegen den Wert $^1/_2 \lambda' = 286$ cm bei starkem Leuchten (vgl. oben p. 297). Daher ist die Capacitätsvermehrung der benutzten Röhre durch starkes Leuchten, da hier α etwa gleich 2 zu taxiren ist:

$$C' = r\pi \cdot \frac{9}{277} = 0{,}09 \text{ cm}.$$

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

(Eingegangen 26. Juni 1902)

4. *Ueber die Capillarität der Lösungen; von Joh. Mathieu.*

(Auszug aus der Bonner Dissertation.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der höchst merkwürdigen Erscheinung, dass sich in Membranen, wenn sie in eine Salzlösung tauchen, eine Lösung herstellt, deren Concentration geringer ist als die der umgebenden Lösung. Diese Thatsache wurde zuerst von Physiologen beobachtet.

Nachdem Sömmering und Brücke teils experimentell, teils theoretisch dieses Verhalten zu ergründen versucht hatten, widmete Ludwig dem Problem eine eingehendere Forschung. Dieser[1]) lieferte den experimentellen Nachweis, dass tierische Blase aus Salzlösung verdünnte Lösung imbibirt durch folgenden Versuch: „Wenn man in einer gesättigten kalten Lösung von chemisch reinem Kochsalz eine wohl ausgewaschene und lufttrockene Blase sich in einem mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Glase imbibiren lässt, so vermag die Blase der Lösung so viel Wasser zu entziehen, dass bald eine bedeutende Krystallisation von NaCl entsteht.“ Ludwig stellte auch quantitative Versuche an. Er tauchte die Häute in eine Salzlösung von bekannter Concentration, presste die imbibirten Häute aus und untersuchte die ausgepresste Lösung auf ihren Salzgehalt. Auf diese Weise stellte er den Procentgehalt der Verdünnung fest.

Auffallend ist es, dass Physiker sich nicht eingehender mit dieser höchst bemerkenswerten Eigenschaft der Membranen befasst haben, und dies um so mehr, als bei einer Theorie der Capillarität von Lösungen diese Erscheinung, wie weiter unten besprochen werden wird, eine wichtige Rolle spielt. Ich will hier schon vorausschicken, dass es nicht angängig ist, Capillarconstanten durch Messung von Steighöhen zu ermitteln.

1) K. Ludwig, Zeitschr. für rationelle Medicin von Henle und Pfeufer 8. p. 19. 1849.

Die Untersuchung richtet sich hauptsächlich darauf, Anhaltspunkte zu finden für die Messung der eintretenden Concentrationsunterschiede. Der Grad der Verdünnung liesse sich ja durch chemische Analyse ermitteln, vorausgesetzt, dass man die nötige Quantität Flüssigkeit aus den Poren erhalten kann, was meistens nicht der Fall ist. Ich suchte die Concentrationsunterschiede auf elektrochemischem Wege zu bestimmen. Die Theorie, die zu Grunde liegt, ist folgende. Denkt man sich einen Thoncylinder von der Art, wie er im Daniellelement gebraucht wird, und füllt ihn mit Quecksilber an, taucht ihn dann in eine Salzlösung, so wird in die Poren des Thoncylinders die Lösung eintreten. Die Concentration derselben wird geringer sein als die der äusseren Lösung. Das Quecksilber wird mit der Lösung in den Poren auf diese Weise in Berührung treten. Stellt man nun in dieselbe Lösung ein Glasnäpfchen mit Quecksilber, so hat man mit diesem System die Anordnung einer Concentrationskette. Verbindet man also durch einen Metalldraht die beiden Quecksilbermassen, so wird in dem so gebildeten Kreise ein Strom fliessen, dessen elektromotorische Kraft messbar ist. Aus dieser kann man dann auf die Concentrationen schliessen. Hat man nämlich eine Concentrationskette, deren eine Lösung die Concentration der eben gebrauchten Salzlösung besitzt, verdünnt dann die andere Lösung so lange, bis die vorhin gemessene Kraft auftritt, so kann man den Schluss ziehen, dass in den Poren des Thoncylinders sich eine Lösung befand von derselben Concentration wie die der verdünnten der Concentrationskette. Dabei ist vorausgesetzt, dass allgemein an der Quecksilberfläche die Concentration nicht wesentlich geändert wird.

Untersucht wurden: Thonzellen, Thonplatten, Pergamentpapier und Schweinsblase.

Zum besseren Verständnis will ich schon an dieser Stelle kurz die Ergebnisse der Arbeit andeuten:

In capillaren Räumen stellen sich bei der Untersuchung elektrolytischer Lösungen solche von anderer Zusammensetzung her. Es treten Concentrationsunterschiede auf, die eine beträchtliche Grösse erreichen je nach der Feinheit der capillaren Räume.

Ein ferneres Ergebnis ist der Nachweis, dass die Gleichung

der Capillarconstante, welche eine Beziehung liefert zwischen Steighöhe und Radius, auf Lösungen nicht anwendbar ist.

Die elektromotorischen Kräfte wurden nach der Compensationsmethode gemessen. Als constante Kraft diente ein Normal-Westonelement, dessen Temperaturcoefficient vollkommen zu vernachlässigen war. Der Haupt- und Galvanometerstromkreis konnten durch einen Doppelstromschlüssel gleichzeitig geöffnet und geschlossen werden. Das benutzte Galvanometer war ein Spiegelgalvanometer von Edelmann nach dem Princip von Deprez-d'Arsonval.

Erster Teil.

Versuche mit Membranen.

A. Membranen in Normal-SO_4Cd-Lösung.

a) Thonzellen.

Die benutzten Thonzellen waren in ihrem oberen Teile innen und aussen mit einer Glasur versehen, sodass Flüssigkeit nur im unteren Teile diffundiren konnte. Die ganze Zelle war 8,5 cm, der unglasirte Teil 5 cm lang. Die innere Weite betrug 13 mm. Die Dicke der Wand schwankte sehr. Während z. B. die Wand an der einen Seite nur 1,5 mm dick war, hatte die andere Seite eine Wandstärke von 4,5 mm. Die Dicke des Bodens variirte zwischen 10 und 15 mm.

Da die Quecksilbersalze mit Ausnahme von NO_3Hg zum Teil in Wasser unlöslich sind, zum Teil sich ihre Lösungen bei Berührung mit Hg zersetzen, so wurde zuerst eine Normallösung von SO_4Cd und 3 proc. Cd-Amalgam gebraucht. Die Zelle wurde mit Amalgam so hoch angefüllt, dass es noch ca. 1 cm innerhalb des glasirten Teiles stand. Die Thonzelle wurde dann mittels eines festanschliessenden Gummiringes, die eigens zu diesem Zwecke angefertigt worden waren, in einen Ebonitdeckel gehängt und in die SO_4Cd-Lösung getaucht, die sich in einem Becherglase befand. Auf dem Boden desselben stand ein kleines Glasnäpfchen mit demselben Amalgam. Durch einen Gummistopfen mit einer Durchbohrung, durch welche die eine Elektrode führte, wurde die Thonzelle geschlossen. Als Elektroden dienten Platindrähte, die in enge Glasrohre eingeschmolzen waren. Die andere Elektrode tauchte in das

Amalgam, welches sich in dem Näpfchen befand. Fig. 1 zeigt das Element im Querschnitt. Stets war die Elektrode in der Thonzelle negativer Pol. In den folgenden Tabellen sind die gemessenen Kräfte in Volt angegeben. In der ersten Columne stehen die Tage, an welchen die Kräfte gemessen wurden, in der zweiten die grösste und in der dritten Columne die kleinste Kraft an dem betreffenden Tage. Am Schlusse einer jeden Tabelle steht das Verhältnis der Concentrationen der äusseren Lösung, die gleich 1 gesetzt ist, und der Lösung in den Poren. Die letztere ist durch Vergleich mit wirklich gemessenen Concentrationsketten gefunden, wie später unten des weiteren ausgeführt werden wird. Der Berechnung ist der erste Wert in jeder Tabelle zu Grunde gelegt.

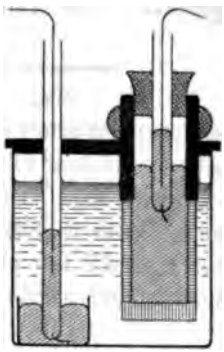


Fig. 1.

Erste Thonzelle (roter Thon).

Diese Thonzelle zeigte in den ersten 14 Tagen erhebliche Schwankungen; darauf wurden folgende Werte beobachtet:

Tag	E.M K.	
15.	0,000 23	—
16.	0,000 30	0,000 27
17.	0,000 30	0,000 26
18.	0,000 36	0,000 30
19.	0,000 30	0,000 26
22.	0,000 32	0,000 26
23.	0,000 36	0,000 31
24.	0,000 37	0,000 35
25.	0,000 32	0,000 26

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,96.

Von den anderen Thonzellen will ich nur den Durchschnittswert anführen. Eine zweite Zelle ergab eine elektromotorische Kraft von 0,000 25 Volt und eine dritte 0,000 28 Volt. Das Verhältnis der Concentrationen ist hier 1 : 0,96 bez. 1 : 0,97.

Bei diesen Versuchen stieg Lösung zwischen Thonwand und Amalgam in die Höhe und verdunstete, sodass schliesslich die Oberfläche des Amalgams mit einer Salzschicht bedeckt

war. Um dieses Steigen der Lösung zu verringern, wurde das Amalgam in der Zelle unter Druck von 40—50 cm Hg gesetzt. Das Amalgam in der Zelle war — Pol.

Vierte Thonzelle.

Tag	E.M.K.	
1.	0,000 29	0,000 28
8.	0,000 23	0,000 21
9.	0,000 27	—
10.	0,000 26	0,000 23
11.	0,000 26	0,000 24
12.	0,000 25	0,000 24
13.	0,000 33	0,000 25
14.	0,000 31	0,000 28
	etc.	

Bei Anwendung von Druck blieb die Kraft constanter.

b) Thonplatten.

Die zweite Reihe der Versuche erstreckte sich auf Thonplatten. Sie bestanden aus der sogenannten Pukall'schen Masse. Ihr Durchmesser betrug 5 cm und ihre Dicke 1,5 mm. Sie wurden mit Siegellack an das eine Ende eines Glascylinders angekittet, der an beiden Enden abgeschliffen war. Dieser Cylinder wurde mittels eines Gummiringes in eine Ebonitplatte gehängt und dann in ein Becherglas getaucht, welches zum Teil mit Normal-SO_4Cd-Lösung gefüllt war. Um Verunreinigungen zu verhindern, wurde der Glascylinder oben mit einem Kork verschlossen, durch welchen die eine Elektrode führte. Das Amalgam im Cylinder war stets — Pol. Ich will auch hier nur eine Tabelle vollständig anführen.

Erste Thonplatte.

Tag	E.M.K.	
1.	0,004 23	—
4.	0,000 63	—
5.	0,000 51	0,000 50
8.	0,000 57	0,000 53
9.	0,000 60	0,000 59
10.	0,000 60	0,000 54

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,63.

Eine zweite Thonplatte ergab einen Wert von 0,004 00 Volt und eine dritte 0,002 50 Volt. Das Verhältnis der Concentrationen ist 1 : 0,64 bez. 1 : 076.

c) Pergamentpapier.

Gebraucht wurde gewöhnliches käufliches Pergamentpapier. Dasselbe erwies sich nicht so geeignet wie Thonplatten. Die einzelnen Stellen in demselben Bogen verhielten sich ganz verschieden. Runde Scheiben wurden ausgeschnitten, in destillirtem Wasser gekocht und in derselben Weise wie die Thonplatten auf einen Glascylinder festgekittet. Das Amalgam im Cylinder war stets — Pol.

1. Versuch.

Tag	E.M.K.	
1.	0,021 00	0,012 00
2.	0,000 44	—
3.	0,000 16	0,000 07
4.	0,000 15	0,000 13
	etc.	

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,10.

Ein zweites und drittes Stück ergaben 0,011 00 bez. 0,0195 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,30 bez. 1 : 0,12.

d) Schweinsblase.

Zum Schlusse wurde noch Schweinsblase untersucht. Dieselbe wurde ganz frisch zwei Tage lang mit Alkohol ausgezogen, darauf mit destillirtem Wasser ausgewaschen und über ein Becherglas ausgespannt und getrocknet. Eine runde Scheibe wurde wie bei Waschleder auf einen Glascylinder aufgekittet. Die Lage der Blase, d. h. ob die innere oder äussere Seite gegen die Lösung oder gegen das Amalgam gerichtet war, konnte ich unberücksichtigt lassen. Denn wie Matteuci und Cima[1]) gefunden haben, ist dies auf die Resultate von grossem Einfluss nur bei frischen Membranen, die entweder von noch lebenden oder kurz vor dem Experiment getöteten Tieren ge-

1) C. Matteuci u. A. Cima, Ann. de chim. et phys. **13.** p. 82 u. 83. 1845. Uebersetzt in Haeser's Archiv 1845.

nommen werden. Bei getrockneten und wieder aufgeweichten Membranen fanden sie die Lage ohne Einfluss. Das Amalgam im Glascylinder war — Pol.

1. Versuch.

Tag	E.M.K.	
1.	0,025 00	0,017 60
2.	0,003 20	0,000 67

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,06.

Ein zweites und drittes Stück ergaben 0,008 50 bez. 0,020 50 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,39 bez. 1 : 0,10.

B. Membranen in NO_3Hg-Lösung.

Die bisher untersuchten Membranen wurden gleichfalls in bei 18° C. gesättigter NO_3Hg-Lösung untersucht. Da war es mir zunächst auffallend, dass Des Coudres[1]) bei der Untersuchung elektromotorischer Kräfte zwischen verschieden gekrümmten Hg-Elektroden in NO_3Hg-Lösung so kleine Werte beobachtet hatte. Die Werte, die Des Coudres erhielt, waren von der Grössenordnung 10^{-6}, während ich Kräfte von der Grössenordnung 10^{-4} beobachtete. Ich wiederholte deshalb die Des Coudres'schen Versuche. Das Pergamentpapier wurde vorher in destillirtem Wasser ausgekocht und darauf getrocknet. Die eine Hg-Elektrode stand unter einem Druck von 40 cm Hg. Diese war — Pol. Der Anfangswert betrug 0,015 Volt, sank aber am ersten Tage bis auf 0,000 115 Volt. Am zweiten Tage wurde noch eine Kraft von 0,000 090 Volt beobachtet. Des Coudres erhielt bei diesem Druck nur eine Kraft von 0,000 009 5 Volt. Bei einem zweiten Versuche, wo der Druck 10 cm Hg betrug und wo ebenfalls das Hg unter Druck — Pol war, ergab sich ein Anfangswert von 0,02 Volt, der am ersten Tage bis 0,000 245 Volt sank. Am zweiten Tage war noch eine Kraft von 0,000 088 Volt vorhanden. Wahrscheinlich hatte Des Coudres noch längere Zeit gewartet, ehe er seine Messungen vornahm.

1) Th. Des Coudres, Wied. Ann. 46. p. 294. 1892.

Bei dem Versuche mit der Thonzelle, wo Druck angewendet worden war, konnte ich daher im Vergleich zu den grossen Kräften, die ich erhielt, die Des Coudres'schen Kräfte vollkommen vernachlässigen.

Im allgemeinen wurden bei den Versuchen mit NO_3Hg-Lösung eindeutige Resultate nicht erzielt. Die Elektrode an der Membran war bald —, bald + Pol, was ich nicht zu erklären vermochte.

Aus diesen Versuchen konnte ich den Schluss ziehen, dass bei tierischen Membranen sowie bei Pergamentpapier, besonders wenn man grössere Stücke zur Untersuchung benutzt, es schwer halten wird, übereinstimmende Werte zu erzielen. Denn durch den einseitigen Druck des Amalgams im Cylinder wird die Membran zu sehr ausgedehnt, es findet eine Durchbiegung derselben statt. Dadurch wird eine Erweiterung der Poren, die ja die Hauptrolle spielen, eintreten, sodass diese zum Schlusse ganz verschieden sind von den ursprünglich vorhandenen Poren. Von übereinstimmenden Resultaten kann dann natürlich keine Rede mehr sein. Ferner ist das Anschwellen tierischer Membranen zu berücksichtigen, wenn sie sich in Flüssigkeit befinden. Bei Thonplatten wird noch ein Uebelstand vermieden. Um zu Gesetzmässigkeiten zu gelangen, muss man die verschiedensten Substanzen, z. B. Lösungen mit derselben Membran untersuchen; denn wie experimentell gezeigt worden ist, verhalten sich auch Stücke aus derselben Blase ganz verschieden. Da solche Versuche sich aber über Wochen hinaus erstrecken, so wird bei einer tierischen Membran sich in dieser Zeit die Beschaffenheit ändern; durch das häufige Abtrocknen können Verletzungen eintreten, von der stets aufgeweichten Membran lösen sich Teilchen ab, auch kann je nach der Lösung, in welcher die Membran eintaucht, eine chemische Zersetzung eintreten. Bei Thonplatten sind diese Missstände ausgeschlossen.

Nach diesen Betrachtungen wird man es wohl verstehen können, wenn Fick[1]) den Wunsch ausspricht nach einem constanteren und einfacheren Material zu den Versuchen als die so sehr veränderlichen und complicirt gebauten tierischen Membranen.

---

1) A. Fick, Pogg. Ann. 94. p. 86. 1855.

Zweiter Teil.
Versuche mit Capillaren.

Weil ich einerseits das Verhalten von NO_3Hg-Lösung ergründen wollte, anderseits auch zu der Ueberzeugung gekommen war, dass die Verhältnisse für eine vollständige Erklärung aller Vorgänge zu complicirt waren, beschloss ich, die vorher beschriebenen Versuche mit einer einzigen Capillare anzustellen.

Versuchsanordnung.

Ein Thermometerrohr wurde gereinigt, getrocknet und dann zu einer feinen Spitze ausgezogen. Der ausgezogene Teil wurde an das eine Ende eines ca. 80 cm langen Glasrohres vom 5 mm innerer Weite angeschmolzen. Dieses Rohr wurde zum Teil mit Hg gefüllt und die Capillare durch Variiren des Druckes auf ihre Empfindlichkeit geprüft, d. h. auf das sofortige Reagiren der Stellung des Hg-Meniscus auf Druckänderungen. Um den Druck beliebig variiren zu können, hatte ich mir einen zweckentsprechenden Apparat construirt.

Die Kräfte wurden in derselben Weise gemessen, wie im ersten Teile der Arbeit. Bei dem ungeheuer grossen Widerstande in der Capillare zeigte sich das Galvanometer von Edelmann nicht empfindlich genug. Es wurde deshalb das Galvanometer von Dubois-Rubens benutzt, welches mit dem leichtesten Gehänge versehen wurde. Um das Instrument vor Erschütterungen zu schützen, wurde es in Gummi aufgehängt. Diese Vorrichtung erwies sich als zweckmässig. Bei nicht zu grossen Erschütterungen konnte gemessen werden.

Capillaren.

Die Capillaren zog ich aus den verschiedensten Sorten von Capillarrohren, nahm aber schliesslich Thermometerrohr von 5 mm Dicke, dessen innere Oeffnung einen Radius von ca. 0,077 mm hatte. Ich kittete sie mit Schellack an das Glasrohr an.

Die Capillaren tauchten in ein Gefässchen von 2 cm innerer Weite, in welches unten seitlich ein Platindraht eingeschmolzen war. Um die Verdunstung zu verhindern, wurde es mit einem Gummistopfen mit doppelter Durchbohrung verschlossen. Durch die eine Durchbohrung ging die Capillare, durch die andere führte ein kleines Glasröhrchen, durch welches die Luft im Inneren des Gefässchens mit der äusseren

communiciren konnte (Fig. 2). Die Capillaren wurden mit einem Mikroskop beobachtet, in welchem sich eine Scala befand mit 30 Teilstrichen, die je 0,2 mm voneinander entfernt waren.

Als Elektrolyt diente eine annähernd gesättigte NO_3Hg-Lösung. Wie die chemische Analyse ergab, waren in 1000 ccm Wasser 137,300 g Salz gelöst. Diese Lösung wird für die Folge mit $c = 1$ bezeichnet. Unter Lösungen von der Concentration $c = {}^1/_2$ bez. ${}^1/_3$ verstehe ich Lösungen, deren Concentration ${}^1/_2$ bez. ${}^1/_3$ mal so gross ist wie die der Lösung $c = 1$. Das Vorhandensein freier NO_3H war ausgeschlossen, weil sich in sämtlichen Lösungen Hg befand und die Lösungen öfters geschüttelt worden waren. Es wurde nur Hg purissimum per Elektrolyse gebraucht. Amalgame mit einer entsprechenden Salzlösung konnten nicht gebraucht werden, weil neben der Verdünnung der Lösung auch eine solche des Amalgams in der Capillare auftreten würde.

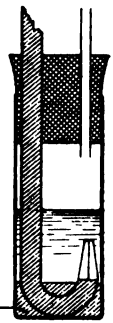


Fig. 2.

Gleich bei den Vorversuchen machte ich die Erfahrung, dass die Capillare in der NO_3Hg-Lösung nach einiger Zeit nicht mehr so empfindlich war wie anfangs. Dasselbe hatte Ostwald auch schon beobachtet. Wenn der Meniscus einen Tag an einem bestimmten Punkte gestanden hatte, so musste, um seine Stellung zu verändern, ein grösserer Druck angewendet werden als tags zuvor. Es schien, als ob der Meniscus an der betreffenden Stelle festgehalten würde. Diese Erscheinung hat ihren Grund jedenfalls darin, dass die Lösung in dem capillaren Raume zwischen Glaswand und Hg in die Höhe steigt. Wie sehr dies geschieht, zeigt folgende Beobachtung. Ich hatte einmal das Hg tropfen lassen, bis schliesslich nur noch ein Druck von ca. 5 cm Hg auf der Capillare stand. Nach einigen Tagen bemerkte ich, dass Lösung emporgestiegen war und in einer Höhe von ca. 4 cm über dem Hg stand. Nachträglich fand ich, dass diese Erscheinung schon lange durch Jerichau[1]) und Liebig[2]) beobachtet worden war.

1) E. B. Jerichau, Pogg. Ann. **34.** p. 613 ff. 1835.

2) J. Liebig, Untersuchungen über einige Ursachen der Säftebewegung im tierischen Organismus. p. 44. Anmerk. Braunschweig 1844.

Das Steigen der Lösung habe ich schon mit dem Mikroskop beobachten können. Der Hg-Faden in der Capillare zeigte nämlich einen eigentümlichen Glanz, der von der Feuchtigkeit herrührte und den ich gleich bei Beginn des Versuches nicht wahrnahm. Eine Capillare, die auf diese Weise weniger empfindlich geworden war, konnte auch nicht durch noch so langes Tropfenlassen des Hg auf ihren früheren empfindlichen Zustand zurückgebracht werden.

Die Bestimmung des Radius durch das Gewicht eines Hg-Fadens war hier ausgeschlossen. Zur Messung benutzte ich ein Mikroskop und den Widerstand eines Hg-Fadens in der Capillare.

1. *Mikroskop.* Es stand mir ein ausgezeichnetes Instrument zur Verfügung. Ich konnte bis auf eine 850fache Vergrösserung gehen. Eine geeichte Scala gestattete, sofort die Grösse der zu messenden Länge abzulesen.

2. *Widerstand.* Die Bestimmung des Widerstandes ergab den Durchschnittsradius. Benutzt wurde die Wheatstone'sche Brückenmethode, Inductorium und Telephon.

a) Capillarelektrometer.

Die Messungen wurden in der Weise vorgenommen, dass zunächst etwas Hg aus der Capillare herausgepresst, dann der Meniscus so weit zurückgezogen wurde, dass er 1 mm vom Ende der Capillare abstand. Im Vergleich zu den relativ grossen Werten, die ich erhielt, konnte die Des Coudres'sche Kraft vollkommen vernachlässigt werden. Als Elektrolyt diente die oben definirte NO_3Hg-Lösung $c = 1$. Lösungen von geringerer Concentration konnten bei diesen Versuchen nicht gebraucht werden, weil der Widerstand zu gross war.

Nach jedem Tropfenlassen war das Hg in der Capillare + Pol. Bei jeder Capillare wurde etwas Hg durchgepresst, die Kraft gemessen und dies mehrmals wiederholt. In Tabelle I sind bei den einzelnen Capillaren die Werte angegeben und zwar stehen in der ersten Columne die Werte sofort nach dem Tropfenlassen, in der zweiten die Werte einige Minuten danach gemessen. Darauf blieb die Capillare ruhig stehen, und ab und zu wurde die Kraft gemessen. Die dann erhaltenen Werte stehen bei den einzelnen Capillaren in der Tab. II und zwar in

der ersten Columne die Tage, in der zweiten die grösste und in der dritten die kleinste Kraft an dem betreffenden Tage. Ein + vor den Werten bedeutet, dass die Capillarelektrode + Pol, ein —, dass sie —. Pol war.

Erste Capillare.

Der Druck betrug 38 cm Hg. Das abgeschnittene Stückchen hatte einen Radius

$$r = \left\{ \begin{array}{l} 0{,}012\,27 \text{ mm durch Widerstand} \\ 0{,}012\,40 \text{ mm durch Mikroskop} \end{array} \right\} \text{ gemessen.}$$

Tabelle I.

1.	E.M.K.	2.
0,002 50		0,002 69
0,002 48		0,002 72
0,002 52		0,002 73
0,002 50		0,002 71
0,002 51		0,002 69
0,002 51		0,002 70

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,39.

Tabelle II.

Capillare 1.

Tag	E.M.K.	
1.	+0,002 51	+0,002 40
2.	+0,001 35	+0,000 44
3.	−0,000 82	−0,000 40
4.	−0,000 32	−0,000 24
5.	−0,000 20	−0,000 15
6.	Null	—
7.	Null	—

Zweite Capillare.

Der Druck betrug 43 cm Hg. Diese Capillare war stark conisch. Die Oeffnung des abgeschnittenen Stückchens hatte unten einen Radius von $r = 0{,}0069$ mm und oben $r = 0{,}0084$ mm, im Durchschnitt also 0,007 65 mm

$$r = \left\{ \begin{array}{l} 0{,}007\,62 \text{ mm durch Widerstand} \\ 0{,}007\,65 \text{ mm durch Mikroskop} \end{array} \right\} \text{ gemessen.}$$

Sofort nach dem Tropfenlassen wurde eine Kraft beobachtet von 0,003 30 Volt und einige Minuten später 0,003 43 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,30.[1])

Tabelle II.

Capillare 2.

Tag	E.M.K.	
1.	+0,003 31	+0,002 25
2.	+0,001 32	+0,000 82
3.	+0,000 30	−0,000 06
4.	−0,000 29	−0,000 22
5.	Null	—

Dritte Capillare.

Der Druck betrug 44 cm Hg. Der Radius war

$$r = \left\{ \begin{array}{l} 0{,}009\,79 \text{ mm durch Widerstand} \\ 0{,}009\,66 \text{ mm durch Mikroskop} \end{array} \right\} \text{ gemessen.}$$

Sofort nach dem Tropfenlassen ergab sich eine Kraft von 0,004 18 Volt und einige Minuten später 0,004 29 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,23.

Tabelle II.

Capillare 3.

Tag	E.M.K.	
1.	+0,004 20	+0,003 46
2.	−0,001 29	−0,000 37
3.	−0,000 36	−0,000 23
4.	−0,000 20	−0,000 05
5.	Null	—
6.	Null	—

Vierte Capillare.

Der Druck betrug 44 cm Hg. Der Radius war

$$r = \left\{ \begin{array}{l} 0{,}009\,25 \text{ mm durch Widerstand} \\ 0{,}009\,20 \text{ mm durch Mikroskop} \end{array} \right\} \text{ gemessen.}$$

Sofort nach dem Tropfenlassen wurde eine Kraft beobachtet von 0,000 5 30 Volt und einige Minuten später von 0,005 48 Volt. Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,15.

1) Der Kürze wegen ist bei dieser Capillare sowie bei den folgenden die Tab. I fortgelassen und nur der Durchschnittswert angegeben.

Tabelle II.

Capillare 4.

Tag	E.M.K.	
1.	+0,005 30	—
2.	+0,002 65	+0,001 05
3.	+0,000 89	+0,000 86
4.	+0,000 84	+0,000 64
5.	+0,000 51	+0,000 30
6.	+0,000 25	—

Durch einen Stoss am Experimentirtisch tropfte die Capillare, weshalb der Versuch abgebrochen wurde.

Wie man sieht, nimmt die Verdünnung in der Capillare mit abnehmendem Radius zu, mit Ausnahme bei der zweiten Capillare. Diese steht, was Feinheit der Oeffnung anbetrifft, an erster Stelle, in Bezug auf die Verdünnung erst an dritter Stelle. Ob der Grund hierfür in dem Umstande zu suchen ist, dass die Capillare stark conisch war, oder darin, dass die Glassorte eine andere war, weiss ich nicht. Jedenfalls zeigt dieses Verhalten, dass der Beweis dafür, dass die Verdünnung dem Radius der Capillare umgekehrt proportional ist, noch nicht erbracht ist. Es müsste dies erst eine weitere Reihe von Versuchen darthun.

Betrachtet man die auftretende elektrometrische Kraft, so lässt sich von vornherein nicht absehen, ob dieselbe ausschliesslich vom Concentrationsunterschiede herrührt. Ich habe alle möglichen Ursachen der beobachteten Kräfte in Erwägung gezogen und bin schliesslich zur Ansicht gelangt, dass die auftretenden Ströme jedenfalls Concentrationsströme sind. Wenn man die schönen Untersuchungen über Strömungsströme, wie sie von Quincke[1]), Haga[2]), Clark[3]) u. a. untersucht worden sind, kennt, so wird die Vermutung nahegelegt, dass diese Ströme auch hier eine Rolle spielen könnten, indem ja, wie auch beobachtet, Flüssigkeit zwischen Hg und Glaswand strömt. Eine

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 107. p. 1 ff. 1859; 110. p. 38. 1860.
2) H. Haga, Wied. Ann. 2. p. 326 ff. 1877.
3) J. W. Clark, Wied. Ann. 2. p. 335 ff. 1877.

weitere Ueberlegung zeigt hingegen, dass die dadurch verursachten Kräfte ihren Ausgleich durch Localströme finden.

Bei der Berechnung der Concentrationsunterschiede bin ich demgemäss von der Annahme ausgegangen, dass ich es nur mit Concentrationsströmen zu thun habe, will aber doch bemerken, dass andere mir bisher noch unbekannte Kräfte nebenher auftreten können, wenn auch nur in geringem Maasse.

b)

Teils um die Des Coudres'schen Effecte auszuschliessen, teils um die verschieden gekrümmten Hg-Oberflächen zu beseitigen, construirte ich mir folgendes Elementchen, bei welchem die beiden Hg-Elektroden die gleiche Krümmung hatten.

An ein Glasgefäss von 2 cm innerer Weite, in welches unten ein Platindraht eingeschmolzen war, wurde 3 cm vom Boden ein 2,5 cm langes Seitenrohr angesetzt. Dieses war am freien Ende zugeschmolzen, besass aber eine Oeffnung, die nach unten gerichtet war. In diese wurde eine kleine Capillare eingekittet. Der Boden des Gefässes wurde mit Hg bedeckt und darüber NO_3Hg-Lösung gefüllt, bis diese mit dem Seitenrohr in gleicher Höhe stand. Ein kleines Glasnäpfchen, in welches unten auch ein Platindraht eingeschmolzen war, wurde mit Hg gefüllt und so gestellt, dass die Spitze der Capillare ein wenig in das Hg eintauchte (Fig. 3). Es wurde alles so regulirt, dass von keiner Seite ein Ueberdruck vorhanden war. Um die Verdunstung zu verhindern, wurde das Gefäss mit einem Gummistopfen verschlossen.

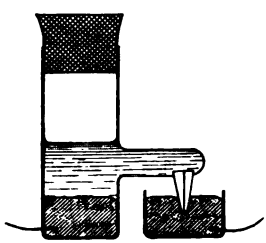


Fig. 3.

Auch nach Wochen wurde nicht die geringste Verdunstung beobachtet. Die Capillaren wurden aus Thermometerrohr gezogen. Der Versuch wurde so angestellt, dass etwas Lösung aus der Capillare herausgetrieben, mit Filtrirpapier aufgetrocknet und dann die Kraft gemessen wurde. Dies wurde ein paarmal wiederholt. Dieselbe Capillare wurde der Reihe nach in Lösungen von der Concentration $c = {}^1/_3$, ${}^1/_2$, 1 untersucht. Die Anordnung der Tabellen ist dieselbe wie früher, sodass sie ohne weiteres verständlich sind.

Erste Capillare.

$c = {}^1/_2$.

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,000 29	− 0,000 09
2.	Null	—

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,90.

Es wurde die Lösung der Capillare erneuert.

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,000 30	− 0,000 06
2.	Null	—

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,90.

Es wurde die Lösung der Capillare erneuert.

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,000 29	− 0,000 60
2.	Null	—

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,90.

$c = {}^1/_2$.

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,000 57	− 0,002 77
2.	− 0,000 26	—
3.	Null	—
4.	Null	—

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,82.

Es wurde die Lösung der Capillare erneuert.

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,000 59	− 0,003 01
2.	− 0,002 77	− 0,002 00
3.	− 0,000 90	—
4.	− 0,000 65	—
5.	− 0,000 20	—
8.	− 0,000 06	—
9.	Null	—

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,82.

$c = 1$.

Tag	E.M.K.	
1.	+ 0,001 00	Null
2.	− 0,000 03	—
3.	− 0,000 50	—
4.	− 0,000 12	Null

Verhältnis der Concentrationen 1 : 0,71.

Zwei andere Capillaren ergaben ähnliche Werte.

Zu diesen Versuchen will ich ausdrücklich bemerken, dass die Kräfte nicht von der augenblicklichen Beschaffenheit der Hg-Oberfläche an der Capillare herrührten. Eine Verschiebung des kleinen Glasnäpfchens, wodurch eine neue Hg-Oberfläche die Lösung in der Capillare berührte, bewirkte keine Aenderung.

Im allgemeinen stimmen die Werte nach jedem Hindurchtreiben von Lösung gut überein. Genau übereinstimmende Werte zu erhalten, wird sehr schwer sein, weil man nie gleiche Versuchsbedingungen schaffen kann, wie dies bei den Versuchen mit dem Capillarelektrometer der Fall war. Wie die Tabellen ergeben, nimmt bei derselben Capillare mit zunehmender Concentration auch die Verdünnung in der Capillare zu.

Die zeitliche Aenderung der elektromotorischen Kraft sowohl bei den zuletzt angestellten Versuchen als auch beim Capillarelektrometer war dieselbe. Es genügt daher, den Verlauf der Kraft bei einer Art von Versuchen zu erklären; ich nehme das Capillarelektrometer. Sofort nach dem Tropfenlassen war das Hg in der Capillare + Pol. Während der nächsten ca. 3 Minuten nahm die Kraft beim Capillarelektrometer stets, bei den kleinen Elementchen in vielen Fällen noch zu. Dann nahm die Kraft ab, die Pole wechselten, sodass das Hg in der Capillare jetzt − Pol war. Die Kraft strebte darauf einem negativen Maximum zu und kehrte dann zu Null zurück.

Die Zeichnung (Fig. 4) möge den Verlauf der Kraft veranschaulichen.

Man hätte etwas ganz anderes erwarten sollen, dass nämlich eine Kraft aufträte, die dann auf Null sinken würde. Statt dessen erhält man beim Verfolgen der elektromotorischen

Kraft eine Curve, die zeigt, dass hier ganz complicirte Vorgänge stattfinden. Mache ich die erwähnte Annahme, dass die elektromotorische Kraft lediglich von einem Concentrationsstrome herrührt, so wäre vielleicht folgende Darlegung geeignet, die Curve zu erklären. Wenn ich nun hier versuche, eine Deutung zu bringen, so will ich dabei ausdrücklich auf den hypothetischen Charakter der Erklärungsweise aufmerksam machen.

Zunächst macht der ganze Verlauf der Kraft bis zur Erreichung des endgültigen Nullpunktes den Eindruck, als ob die Kraft um einen Gleichgewichtspunkt oscillire. Eine nähere Untersuchung macht die Annahme der Existenz einer solchen

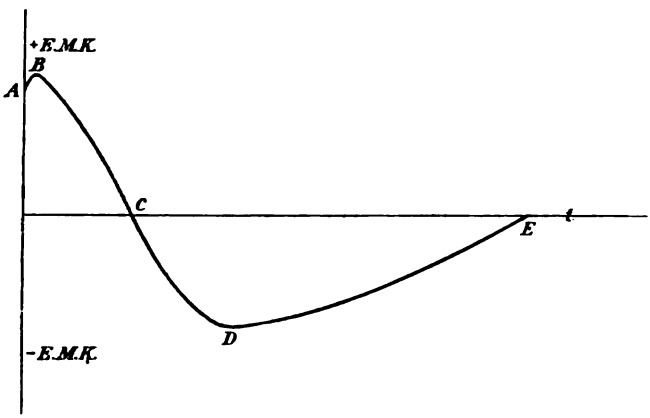


Fig. 4.

oscillirenden Einzelkraft unmöglich, und es bleibt nur der Ausweg anzunehmen, dass hier wenigstens zwei verschiedene Vorgänge in Betracht zu ziehen sind, welche sich mit verschiedener Geschwindigkeit nebeneinander abspielen.

Nach dem Tropfenlassen ist in der Capillare eine verdünnte Lösung, die aber sofort noch nicht den Grad der Verdünnung erreicht hat, mit welchem sie mit der äusseren Lösung im Gleichgewicht sein würde. An der Berührungsstelle dieser Lösung mit dem Hg sind die capillaren Wirkungen so gut wie aufgehoben. Die Flüssigkeitsschicht an dieser Stelle ist die wirksame; sie bringt einen Concentrationsstrom hervor. Das Zurückziehen des Meniscus und damit das Hineinziehen der Lösung in die Capillare findet so schnell statt, dass die

capillaren Kräfte nicht Zeit genug haben, eine so verdünnte Lösung herzustellen, wie sie sich von selbst bei genügender Zeit bilden würde. Daher verdünnen nach dem Hineinziehen die capillaren Kräfte die Lösung noch weiter, was nur kurze Zeit in Anspruch nimmt. Durch irgend welche Bewegung, vielleicht durch das Aufsteigen der Lösung, gelangt die verdünntere Lösung auch an den Hg-Meniscus. Dadurch wächst die Kraft nach dem Tropfenlassen noch einige Minuten (*A B*).

Um den weiteren Verlauf der Kraft zu erklären, wollen wir die Vorgänge getrennt betrachten.

Der erste Vorgang besteht darin, dass an der Berührungsstelle von Hg und Capillarlösung sich eine der äusseren Lösung an Concentration gleichkommende Concentration herzustellen sucht, da, wie bereits bemerkt, an dieser Stelle die capillaren Kräfte aufgehoben sind.

Der zweite Vorgang besteht darin, dass zwischen Hg und Glaswand eine Lösung aufsteigt, die wegen der grösseren Feinheit des capillaren Raumes noch verdünnter ist als die Lösung in der Capillare. Dieser Vorgang entzieht der Berührungsschicht noch weiter Wasser und vergrössert so die Concentration daselbst.

Man erkennt leicht, dass die beiden Vorgänge anfangs dahin zusammenwirken müssen, die Kraft der Concentrationskette herabzumindern und dieselbe bis auf Null zu bringen (*B C*).

Der zweite Vorgang wird der vorwiegende sein: er wird an der Berührungsfläche eine Concentration herstellen, welche noch grösser ist als die der äusseren Lösung. Die Stromrichtung wird sich also umkehren. Aber der Process der Wasserentziehung durch das Aufsteigen einer sehr verdünnten Lösung wird auch zu Ende kommen, dann nämlich, wenn die aufsteigende Flüssigkeit die Höhe erreicht hat, die der Feinheit des capillaren Raumes entspricht, oder dann, wenn bei niedrigerem Quecksilberstand die an die Luft tretende Lösung durch Verdunsten so concentrirt geworden ist, dass schliesslich durch Krystallisation gewissermaassen eine Absperrung hervorgebracht wird (*C D*). Ist dieser Punkt erreicht, so wird der erste Vorgang in den Vordergrund treten, nämlich die Tendenz, die Concentration an der Berührungsstelle derjenigen der äusseren Lösung gleichzumachen. Die Bethätigung der

hier in Frage kommenden Kraft wird schliesslich die elektromotorische Kraft auf Null bringen ($D\,E$).

Bei den kleinen Elementchen ist die Erklärung dieselbe. Hier liegt der feinere capillare Raum ausserhalb der Capillare zwischen Capillare und Hg des Näpfchens.

Nach A. H. Bucherer lassen sich an diese Versuche folgende theoretischen Betrachtungen knüpfen.

Nimmt man eine gesättigte Salzlösung, in der w_0 Gewichtsteile Wasser und s_0 Gewichtsteile Salz enthalten sind — die Verdünnung w_0/s_0 möge mit U_0 bezeichnet werden — und taucht in diese Lösung eine Capillare, so wird in derselben eine Lösung aufsteigen, deren Concentration geringer ist als diejenige von U_0. In dieser Lösung mögen sich w_1 Gewichtsteile Wasser und s_1 Gewichtsteile Salz befinden. Die Verdünnung w_1/s_1 werde mit U_1 bezeichnet. Der Einfachheit halber soll die Lösung U_1 gerade 1 g Salz enthalten, was leicht durch Verwendung vielor Capillaren zu erreichen wäre. Die capillaren Kräfte leisten Arbeit: sie verdünnen eine Lösung U_0 bis U_1 und heben diese dann in die Höhe. Durch einen isothermen Kreisprocess soll der Vorgang der Rechnung zugänglich gemacht werden. Im Folgenden sind die aufgewandten Arbeiten mit +, die gewonnenen mit − bezeichnet.

Aus der Lösung U_0 nehme ich so viel Lösung heraus, dass sich in derselben gerade 1 g Salz befindet. Um diese auf die Verdünnung U_1 zu bringen, muss ich noch $U_1 - U_0$ Wasser hinzufügen, welches ich durch Verdampfen aus U_0 erhalte, wobei vorausgesetzt sein soll, dass die Quantität der Lösung U_0 so gross sei, dass deren Concentration nicht merklich geändert werde. Bezeichnet p_0 den Dampfdruck der Lösung U_0, und nehmen wir an, dass der Dampf des Lösungsmittels den Gasgesetzen folgt, so ist, um 1 g-Mol. Dampf von p_0 auf p zu bringen, die Arbeit aufzuwenden

$$R\,T \ln \frac{p}{p_0},$$

für 1 g Wasser die Arbeit

$$\frac{R\,T}{M} \ln \frac{p}{p_0},$$

wo M das Moleculargewicht des Wassers bedeutet, für die kleine Menge dU ist die Arbeit

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_0} dU$$

und für die Menge $U_1 - U_0$ ist die Arbeit

$$+ \int_{U_0}^{U_1} \frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_0} dU.$$

Zur Berechnung dieses Integrals muss p als Function von U bekannt sein.

Zu dieser Verdünnungsarbeit kommt die beim reversibelen Steigen der Flüssigkeit geleistete Arbeit hinzu. Es werden U_1 g Wasser und 1 g Salz gehoben, wobei ich die Arbeit gewinne:

$$-(U_1 + 1) g h,$$

wo h die Höhe bedeutet. Dieser letztere umkehrbare Vorgang liefert offenbar einen doppelt so grossen Arbeitswert als dies bei einfachem Eintauchen der Fall ist.

Um den Vorgang rückgängig zu machen, lasse ich die Lösung in der Capillare, deren Dampfdruck mit p_c bezeichnet werde, verdampfen, condensire den Dampf und bringe das Wasser vom Dampfdruck p_c durch Arbeitsleistung auf umkehrbarem Wege in die Lösung U_0 zurück. Die Arbeiten des Verdampfens und Condensirens heben sich auf. Es bleibt nur die Arbeit übrig:

$$+ U_1 \frac{RT}{M} \ln \frac{p_0}{p_c}.$$

Da die Summe aller Arbeiten gleich Null ist, so erhalte ich:

$$(1) \quad \int_{U_0}^{U_1} \frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_0} dU - (U_1 + 1) g h + U_1 \cdot \frac{RT}{M} \ln \frac{p_0}{p_c} = 0.$$

Die barometrische Höhenformel ergiebt nun:

$$RT \ln \frac{p_0}{p_c} = Mgh.$$

Benutze ich dies, so geht Gleichung (1) über in:

$$\int_{U_0}^{U_1} \frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_0} dU - (U_1 + 1) g h + U_1 g h = 0$$

oder

$$Mgh = \int_{U_0}^{U_1} RT \ln \frac{p}{p_0} dU.$$

Durch Differentiation auf beiden Seiten erhält man:

$$\frac{dh}{dU} = \frac{RT}{Mg} \ln \frac{p}{p_0}.$$

Eine experimentell prüfbare Beziehung der Höhenänderung dh mit der Verdünnungsänderung dU ergiebt sich hieraus leider nicht.

Concentrationsketten.

Um aus den erhaltenen Kräften die Verdünnung in den Membranen bez. Capillaren zu berechnen, bestimmte ich die elektromotorische Kraft von Concentrationsketten. Die benutzten Gefässe hatten die bekannte H-Form. Die unteren Teile der Verticalrohre waren kugelförmig erweitert, um den Elektroden eine möglichst grosse Oberfläche zu bieten.

a) Cadmiumsulfatketten.

Gebraucht wurde 3 proc. Cd-Am. Der eine Schenkel wurde mit Normal SO_4Cd-Lösung gefüllt, der andere mit verdünnten Lösungen, die aus der zuerst hergestellten Normallösung erhalten wurden. Die Elektrode an der verdünnten Lösung war —Pol. Die folgenden Angaben sind ohne weiteres verständlich.

1. Kette: Cd-Am | SO_4Cd-Lösung $c = 1$ | SO_4Cd-Lösung $c = {}^1/_2$ | Cd-Am

$E = 0{,}0063$ Volt.

2. Kette: Cd-Am | SO_4Cd-Lösung $c = 1$ | SO_4Cd-Lösung $c = {}^1/_4$ | Cd-Am

$E = 0{,}01242$ Volt.

3. Kette: Cd-Am | SO_4Cd-Lösung $c = 1$ | SO_4Cd-Lösung $c = {}^1/_8$ | Cd-Am

$E = 0{,}01860$ Volt.

Aus den angeführten Werten ergiebt sich, dass die Kräfte sich verhalten wie die Logarithmen aus den Concentrationen. Es ist also die Kraft

$$E = k \cdot \ln \frac{c_1}{c_x},$$

wo der Factor k sich aus einer Messung bestimmt.

b) Mercuronitratketten.

Das Hg, das verwendet wurde, war Hg purissimum per Elektrolyse. Als Lösung von der Concentration $c = 1$ wurde die früher definirte NO_3Hg-Lösung genommen. Aus dieser wurden dann Lösungen von der Concentration $c = {}^1/_2$, ${}^1/_4$, ${}^1/_5$ hergestellt. Die Elektrode an der verdünnten Lösung war im Gegensatz zu den SO_4Cd-Ketten + Pol. Diese Stromrichtung ist sehr auffallend und lässt sich nach den bestehenden Theorien der Concentrationsketten schwer erklären. Denn bekanntlich liefert eine Kette von der Anordnung:

$$\mathrm{Hg} \;\Big|\; \underset{c_1}{NO_3Hg} \;\Big|\; \underset{c_2}{NO_3Hg} \;\Big|\; \mathrm{Hg}$$

im allgemeinen eine Kraft, welche innerhalb der Lösung von der verdünnten zur concentrirten gerichtet ist, d. h. die Elektrode, welche mit der verdünnten Lösung in Berührung steht, ist − Pol. Die Gleichung dieser Kraft ist nach Nernst:

$$\frac{2v}{u+v} RT \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

Da ich in der Literatur keine Notizen über dieses merkwürdige Verhalten der NO_3Hg-Ketten gefunden habe, so möchte ich hiermit die Aufmerksamkeit darauf richten.

1. Kette: $\mathrm{Hg} \;\Big|\; \underset{c = 1}{NO_3Hg\text{-Lösung}} \;\Big|\; \underset{c = {}^1/_2}{NO_3Hg\text{-Lösung}} \;\Big|\; \mathrm{Hg}$

$E = 0{,}002\,00$ Volt.

2. Kette: $\mathrm{Hg} \;\Big|\; \underset{c = 1}{NO_3Hg\text{-Lösung}} \;\Big|\; \underset{c = {}^1/_4}{NO_3Hg\text{-Lösung}} \;\Big|\; \mathrm{Hg}$

$E = 0{,}004\,00$ Volt.

3. Kette: $\mathrm{Hg} \;\Big|\; \underset{c = 1}{NO_3Hg\text{-Lösung}} \;\Big|\; \underset{c = {}^1/_5}{NO_3Hg\text{-Lösung}} \;\Big|\; \mathrm{Hg}$

$E = 0{,}004\,65$ Volt.

Auch hier verhalten sich die Kräfte wie die Logarithmen aus den Concentrationen. Es ist die elektromotorische Kraft

$$E = k \cdot \ln \frac{c_1}{c_x},$$

wo der Factor k sich aus einer Messung ergiebt.

Ich bin nunmehr im stande, sowohl für die Membranen wie für die Capillaren den Grad der Verdünnung zu berechnen. E habe ich gemessen, k habe ich eben bestimmt, c_1 ist gegeben, ich finde also die zu suchende Concentration c_x.

Auf diese Weise sind die bei den einzelnen Versuchen zum besseren Verständnis schon angegebenen Verdünnungen bestimmt worden.

Wenn sich in capillaren Räumen, die sich in einer Salzlösung befinden, eine verdünntere Lösung als die äussere herstellt, so ist es klar, dass die Bestimmung der Capillarconstante aus Steighöhen für Lösungen nicht zulässig ist, mit anderen Worten, die Gleichung

$$\alpha = {}^1/_2 r h s \frac{mg}{mm}$$

ist nur für reine Flüssigkeiten, aber nicht für Lösungen gültig. α ist nur unter der Voraussetzung eine Constante, dass sich in der Capillare dieselbe Flüssigkeit befindet wie ausserhalb. Bei Capillaren trifft dies für Lösungen nicht zu. Die bisherigen Bestimmungen der Capillarconstanten mittels Steighöhen bedürfen demnach einer Correction. Weiterhin ergiebt sich, dass man bei der Bestimmung der Capillarconstanten mittels Steighöhen im allgemeinen andere Werte erhalten wird als bei der mittels Luftblasen. So waren bei Quincke[1]) die mit der Methode der Steighöhen gefundenen Werte etwa 0,9 der mit flachen Luftblasen gefundenen. Diese Abweichungen sind im Vergleich zu den von den verschiedensten früheren Beobachtern angestellten Messungen klein, die oft Abweichungen von 20—50 Proc. des wirklichen Wertes zeigten. Quincke führt das Nichtübereinstimmen der mit beiden Methoden erhaltenen Werte darauf zurück, dass entgegengesetzt der gewöhnlichen Annahme Glas von wässerigen Salzlösungen nicht benetzt werde, sondern ein Randwinkel von etwa 25° statt 0°

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 369. 1877.

vorhanden wäre. Nach meiner Ansicht ist ein Teil der Abweichung auf die Verdünnung in der Capillare zurückzuführen.

Dieser Umstand schien mir von genügender Bedeutung zu sein, um an einer Lösung experimentell nachzuweisen, dass die für reine Flüssigkeiten geltende Beziehung $\alpha = k \cdot r h$, wo k eine Constante bedeutet, für Lösungen keine Anwendung findet.

Zu diesem Zwecke bestimmte ich die Steighöhen für Capillaren von verschiedenem Durchmesser in SO_4Cd-Lösung. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Mittels eines Schlauches trieb ich die Lösung einige Male durch die Capillare, bis ich annehmen konnte, dass ihre Wandungen vollkommen benetzt waren. Darauf sog ich, bis die Lösung oben in der Capillare stand, und liess sie dann heruntersinken. Der Versuch wurde bei jeder Capillare mehrere Male angestellt, wobei sich der Meniscus stets an derselben Stelle einstellte. Die Steighöhen wurden mit einem Kathetometer gemessen, das noch 0,02 mm abzulesen gestattete. In den folgenden Tabellen steht in der ersten Columne das specifische Gewicht s der SO_4Cd-Lösung bei 18° C. bezogen auf Wasser von 4° C., in der zweiten Columne der Radius r der betreffenden Capillare, in der dritten die Steighöhe h und in der vierten die aus der Gleichung $\alpha = \frac{1}{3} r h s$ berechnete Capillarconstante, wenn man entgegen der Thatsache annimmt, dass in der Capillare keine Verdünnung eintritt. Die Temperatur beim Versuche betrug 18° C.

Tabelle I.

Nr.	s	r	h	α
		mm	mm	mg
1	1,366	0,481	23,00	7,559
2		0,246	46,10	7,731
3		0,070	178,70	8,548

Dass die Capillaren sich durch den Versuch nicht geändert hatten, ergab eine Nachprüfung. Bei 1 wurde z. B. am folgenden Tage eine Steighöhe von 23,00 mm, bei 2 eine solche von 46,20 mm gemessen.

Tabelle II.

Nr.	s	r	h	α
		mm	mm	mg
1	1,458	0,4810	21,70	7,609
2		0,2460	43,30	7,765
3		0,0495	240,30	8,671

Eine Nachprüfung ergab bei 3 am folgenden Tage eine Steighöhe von 240,10 mm, also einen Unterschied von ungefähr 0,08 Proc.

Bei beiden Versuchen zeigt sich deutlich, dass α bei Lösungen keine Constante ist. In Tabelle I weichen 1 und 3 um mehr als 11 Proc., in Tabelle II um mehr als 12 Proc. voneinander ab.

Schlussbemerkungen.

Das Ergebnis der Untersuchung, dass sich nicht nur in Häuten, sondern allgemein in capillaren Räumen eine verdünnte wässerige Lösung herstellt, wenn sie in Salzlösungen eintauchen, führt uns zu Betrachtungen über die Eigenschaften semipermeabler Membranen. Denkt man sich nämlich die capillaren Canäle einer halbdurchlässigen Wand von solcher Feinheit, dass in denselben nur eine äusserst verdünnte Lösung existiren kann, so hat man eine Erklärung dafür, dass diese Wände in extremen Fällen nur für das Lösungsmittel durchlässig sind. Bei weiterer Verfolgung dieser Betrachtungen lassen sich vielleicht Gesichtspunkte gewinnen, durch die man überhaupt dem Mechanismus der Osmose, welcher bisher noch ein sehr dunkler Vorgang ist, näher kommen kann. Hierzu wäre zunächst nötig, das Verhalten von solchen Flüssigkeitsgemischen zu untersuchen, deren Componenten eine starke gegenseitige Löslichkeit besitzen. Nehmen wir z. B. den Fall einer Mischung von Alkohol und Wasser. Offenbar können wir eine solche Mischung mit demselben Recht als eine wässerige Lösung des Alkohols sowie als eine alkoholische Lösung des Wassers ansprechen. Es entsteht die interessante Frage, ob bei solchen Mischungen die eine Componente oder die andere vorwiegen wird. So drängen sich eine ganze Anzahl von Fragen auf,

die das Interesse eines jeden Physikers beanspruchen dürfen. Eine Antwort auf dieselben wird sich wohl erst dann geben lassen, wenn bei Ansammlung eines grossen experimentellen Materials es gelungen sein wird, den Verdünnungsprocess als Function der Eigenschaften der in Frage kommenden Substanzen auszudrücken. Es lässt sich jetzt schon absehen, dass unter diesen Eigenschaften diejenigen die Hauptrolle spieleu werden, welche van der Waals in seiner Theorie über die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes verwandt hat. Bei einem so ausgedehnten Gebiet und bei der speciell gewählten Untersuchungsmethode musste ich mich auf die Versuche mit elektrolytischen Lösungen beschränken.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Bonn angefertigt. Für das Wohlwollen, das der Director desselben, Hr. Professor Dr. Kayser mir stets gezeigt hat, möchte ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen. In ganz besonderer Weise fühle ich mich dem Hrn. Privatdocenten Dr. A. H. Bucherer gegenüber verpflichtet, der mir das Thema der Arbeit gegeben hat und mir jederzeit in der liebenswürdigsten Weise bei Ausführung der Versuche mit Rat und That zur Seite stand.

Bonn, im April 1902.

(Eingegangen 2. Juli 1902.)

5. *Beiträge zur Aufklärung der Eigenschaften pleochroitischer Krystalle;* von *W. Voigt.*

(Mit einigen Zusätzen mitgeteilt aus den Nachr. v. d. Kgl. Ges. d. Wiss. in Göttingen, Heft 1, 1902.)

Für die merkwürdigen Erscheinungen, welche Platten aus pleochroitischen Krystallen, normal zu einer optischen Axe geschnitten, im convergenten Lichte zeigen, habe ich die Ableitung aus der allgemeinen Theorie bereits vor ziemlich langer Zeit gegeben, allerdings nicht sogleich in grösster Allgemeinheit, sondern zunächst nur für optisch einaxige und solche zweiaxige Krystalle, die rhombische Symmetrie besitzen.[1]) Die Verallgemeinerung der Betrachtung auf Krystalle von beliebiger Symmetrie habe ich dann einige Zeit später mitgeteilt.[2]) Aber auch jene allgemeineren Entwickelungen zeigen nach einer Richtung noch eine gewisse Lücke. Im Interesse der Vereinfachung der im allgemeinen sehr complicirten Formeln wurde, neben den Richtungen der sogenannten[3]) optischen Axen selbst, nur ein Bereich R in Betracht gezogen, welches diese nicht ganz unmittelbar umgab, sondern, ringförmig gestaltet, wie nach aussen, so auch nach innen abgegrenzt war. Diese Beschränkung erschien zunächst unbedenklich, weil die abgeleiteten Formeln den weitaus grössten Teil der beobachtbaren Erscheinungen darstellten und deren Fortsetzung in den Raum R', der von dem Ringgebiet R umschlossen ist, nahezu selbstverständlich erschien. In der That verlaufen die Erscheinungen bei höher symmetrischen Krystallen so, dass über ihre Fortsetzung innerhalb R' kaum ein Zweifel bleiben kann. Aber bei den niedrig symmetrischen, insbesondere denen des

1) W. Voigt, Götting. Nachr. von 1884, p. 337; Wied. Ann. **23.** p. 577. 1884.

2) W. Voigt, Compendium der theoretischen Physik **2.** p. 719 u. f. 1896.

3) Es mag daran erinnert werden, dass das Verhalten absorbirender Krystalle längs dieser Axen von demjenigen durchsichtiger abweicht.

triklinen Systems, liegen die Verhältnisse so eigenartig, dass ihre nähere Untersuchung erwünscht scheint. Dieselbe ist im Nachstehenden in der Weise geliefert, dass Formeln entwickelt und discutirt werden, welche *für Krystalle beliebiger Symmetrie die ganze Umgebung der optischen Axen gleichmässig umfassen.* Dabei haben sich einerseits schöne Gesetzmässigkeiten herausgestellt, die bisher noch nicht bemerkt sein dürften [1]), und es hat sich andererseits die Erklärung einiger bisher noch nicht gedeuteter Erscheinungen ergeben, wie insbesondere der idiophanen Ringsysteme, die man unter gewissen Umständen an Platten absorbirender Krystalle beobachtet.

1. *Die Grundgleichungen.* Die neuere Theorie der Absorption und Dispersion geht von den allgemeinen Maxwell-Hertz'schen Formeln aus, die in der gebräuchlichen Bezeichnung (XYZ für die Componenten der elektrischen, ABC für die Componenten der magnetischen Kraft) lauten

$$(1) \qquad \frac{\partial A}{\partial t} = v\left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}\right), \quad \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} = v\left(\frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\partial B}{\partial z}\right),$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

und definirt die in ihnen auftretenden elektrischen Polarisationen $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ durch gewisse Hülfsvectoren $\mathfrak{x}_h$, $\mathfrak{y}_h$, $\mathfrak{z}_h$, die sich durch die Hypothese der Elektronen veranschaulichen lassen, gemäss den Beziehungen

$$(2) \qquad \mathfrak{X} = \dot{X} + \Sigma \mathfrak{x}_h, \quad \mathfrak{Y} = Y + \Sigma \mathfrak{y}_h, \quad \mathfrak{Z} = Z + \Sigma \mathfrak{z}_h.$$

Die Hülfsvectoren werden gewissen Bedingungen unterworfen, welche ihnen gedämpfte Eigenschwingungen von bestimmter Periode gestatten. Für Krystalle schreiben wir dieselben, indem wir unter α^h_{mn}, β^h_{mn}, γ^h_{mn} Parameter, unter dem Symbol h einen oberen Index, unter $'$ die Ableitung nach der Zeit verstehen:

$$(3) \qquad \begin{cases} \alpha^h_{11}\mathfrak{x}_h + \beta^h_{11}\mathfrak{x}'_h + \gamma^h_{11}\mathfrak{x}''_h + \alpha^h_{12}\mathfrak{y}_h + \beta^h_{12}\mathfrak{y}'_h + \gamma^h_{12}\mathfrak{y}''_h \\ \qquad + \alpha^h_{13}\mathfrak{z}_h + \beta^h_{13}\mathfrak{z}'_h + \gamma^h_{13}\mathfrak{z}''_h = X, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

---

1) Hierzu ist zu vergleichen P. Drude, Wied. Ann. **32.** p. 585. 1888; **40.** p. 665. 1890.

Dabei kann man durch energetische Betrachtungen die Beziehungen

$$\alpha^h_{mn} = \alpha^h_{nm}, \quad \beta^h_{mn} = \beta^h_{nm}, \quad \gamma^h_{mn} = \gamma^h_{nm} \tag{4}$$

plausibel machen, die wir annehmen wollen.

Bei Einführung periodischer complexer Lösungen giebt dies

$$\mathfrak{x}_1 D^h_{12} + \mathfrak{y}_h D^h_{12} + \mathfrak{z}_h D^h_{13} = X, \tag{5}$$

. . . . . .

wo die D_{hk} leicht angebbare Functionen der Periode τ sind, welche die Beziehungen $D_{hk} = D_{kh}$ erfüllen.

Löst man diese Gleichungen nach $\mathfrak{x}_h$, $\mathfrak{y}_h$, $\mathfrak{z}_h$ auf und schreibt das Resultat

$$\mathfrak{x}_h = X\Delta^h_{11} + Y\Delta^h_{12} + Z\Delta^h_{13}, \tag{6}$$

. . . . . .

so ergiebt sich für die elektrischen Polarisationen

$$\mathfrak{X} = X + \Sigma\mathfrak{x}_h = X(1 + \Sigma\Delta^h_{11}) + Y\Sigma\Delta^h_{12} + Z\Sigma\Delta^h_{13}, \tag{7}$$

. . . . . .

und endlich umgekehrt für die Kraftcomponenten

$$X = \mathfrak{X}\Theta_{11} + \mathfrak{Y}\Theta_{12} + \mathfrak{Z}\Theta_{13}, \tag{8}$$

. . . . . .

wobei wiederum gilt $\Theta_{hk} = \Theta_{kh}$. Setzt man

$$v^2\Theta_{hk} = a_{hk} + ib_{hk}, \tag{9}$$

so sind die je sechs a_{hk} und b_{hk} Componenten je eines Tensortripels[1]) *a_1, a_2, a_3, bez. b_1, b_2, b_3, welches den Krystall für die betreffende Farbe charakterisirt.* Das erstere mag kurz als das *Polarisations-*, das letztere als das *Absorptionstripel* bezeichnet werden. Wir wollen festsetzen, dass gilt

$$a_1 > a_2 > a_3, \quad b_1 > b_2 > b_3. \tag{10}$$

Die Orientirungen der beiden Tripel im Krystall sind im allgemeinen verschieden; nur wenn der Krystall besondere Symmetrien besitzt, können sie ganz oder teilweise übereinstimmen.

---

1) W. Voigt, Gött. Nachr. v. 1900, p. 355; Ann. d. Phys. 5. p. 241. 1901.

Wir legen den drei, an sich zweiseitigen, gerichteten Grössen willkürlich einen Richtungssinn bei, sodass die positiven Richtungen von a_1, a_2, a_3 und von b_1, b_2, b_3 je ein directes Axenkreuz bilden, also je ein Coordinatensystem repräsentiren. Fig. 1 giebt hiervon eine Anschauung.

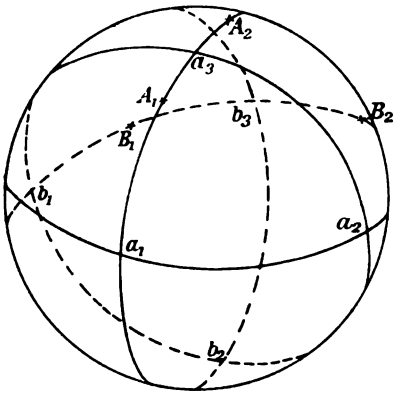


Fig. 1.

Jedem Tripel ordnen wir ein Ovaloid von der bez. Gleichung

$$(11)\quad \begin{cases} r_1^2 = a_1\, a_1^2 + a_2 \beta_1^2 + a_3 \gamma_1^2, \\ r_2^2 = b_1\, a_2^2 + b_2 \beta_2^2 + b_3 \gamma_2^2 \end{cases}$$

zu und nennen das erste das *Polarisations-*, das zweite das *Absorptionsovaloid* des Krystalles für die bestimmte Farbe. Die Normalen A_h und B_h auf den Kreisschnitten dieser Ovaloide liegen in den Ebenen $a_1\, a_3$ bez. $b_1\, b_3$ und schliessen mit den bez. Tensoren a_3 und b_3 die Winkel o und s ein, gegeben durch

$$(12)\quad \begin{cases} \sin^2 o = \dfrac{a_1 - a_2}{a_1 - a_3},\ \cos^2 o = \dfrac{a_2 - a_3}{a_1 - a_3}, \\ \sin^2 s = \dfrac{b_1 - b_2}{b_1 - b_3},\ \cos^2 s = \dfrac{b_2 - b_3}{b_1 - b_3}. \end{cases}$$

Wir nennen die A_h die *Polarisations-*, die B_k die *Absorptionsaxen* des Krystalles für die bestimmte Farbe; verschwindet die Absorption, so werden die A_h mit den optischen Axen des Krystalles identisch. Die Einführung der Absorptionsaxen erleichtert die Aufdeckung der Gesetzmässigkeiten bei absorbirenden Krystallen allgemeiner Symmetrie ganz ausserordentlich.[1])

Die gegenseitige Lage der Polarisations- und der Absorptionsaxen, welche Fig. 1 durch eine Darstellung auf der Kugel veranschaulicht, ist für die beobachtbaren Erscheinungen von grosser Bedeutung. Man erkennt leicht, dass hier eine

1) W. Voigt, Compendium 2. p. 716. Dort weichen die Bezeichnungen von den obigen in mehrfacher Hinsicht ab.

grosse Fülle von Möglichkeiten vorliegt; selbst bei den einfachsten zweiaxigen Krystallen, denen des rhombischen Systems, sind sechs bez. acht verschiedene Fälle möglich.

An den zweiseitigen Richtungen A_h und B_h unterscheiden wir willkürlich die eine Seite und nennen A_1 diejenige Axe, die zwischen $+a_1$ und $+a_2$, A_2 diejenige, die zwischen $-a_1$ und $+a_2$ liegt; analog heisse B_1 die zwischen $+b_1$ und $+b_2$, B_2 die zwischen $-b_1$ und $+b_2$ gelegene (s. Fig. 1). —

Setzt man die Beziehungen (8) in das System (1) der Hauptgleichungen ein, so kann man aus ihm $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ eliminiren und erhält ein System von Formeln für die magnetische Kraft allein, die ja bekanntlich durch ihre Schwingungen direct das bestimmt, was man den *Polarisationszustand* einer Welle nennt, und die wir deshalb hier bevorzugen wollen.

Wir betrachten die Fortpflanzung einer homogenen ebenen Welle in dem Krystall und legen die Z-Axe eines Coordinatensystems in die Fortpflanzungsrichtung. Bezeichnen dann $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{v}$ die complexen Schwingungscomponenten der magnetischen Kraft nach den transversalen, aber vorläufig beliebigen Richtungen X und Y, so lauten die Differentialgleichungen

$$(13)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 \mathfrak{u}}{\partial t^2} = (a_{22} + i b_{22}) \dfrac{\partial^2 \mathfrak{u}}{\partial z^2} - (a_{12} + i b_{12}) \dfrac{\partial^2 \mathfrak{v}}{\partial z^2}, \\ \dfrac{\partial^2 \mathfrak{v}}{\partial t^2} = (a_{11} + i b_{11}) \dfrac{\partial^2 \mathfrak{v}}{\partial z^2} - (a_{12} + i b_{12}) \dfrac{\partial^2 \mathfrak{u}}{\partial z^2}, \end{cases}$$

oder kürzer

$$(14)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 \mathfrak{u}}{\partial t^2} = \mathfrak{a}_{22} \dfrac{\partial^2 \mathfrak{u}}{\partial z^2} - \mathfrak{a}_{12} \dfrac{\partial^2 \mathfrak{v}}{\partial z^2}, \\ \dfrac{\partial^2 \mathfrak{v}}{\partial t^2} = \mathfrak{a}_{11} \dfrac{\partial^2 \mathfrak{v}}{\partial z^2} - \mathfrak{a}_{12} \dfrac{\partial^2 \mathfrak{u}}{\partial z^2}, \end{cases}$$

wobei $\mathfrak{a}_{hk} = a_{hk} + i b_{hk}$.

Diese Fundamentalformeln sind hier aus der Elektronentheorie abgeleitet worden; sie sind davon aber unabhängig und lassen sich z. B. ganz direct aus den alten Gleichungen für durchsichtige Krystalle gewinnen, indem man nur deren reelle Parameter mit complexen vertauscht, also neben dem einen, reellen, noch ein zweites imaginäres, Tensortripel zur Charakterisirung der Substanz heranzieht.

2. *Verschiedene Coordinatensysteme.* Einer der beiden Parameter a_{12} und b_{12}, aber im allgemeinen *nur einer* von ihnen,

lässt sich durch eine geeignete Wahl des Coordinatenkreuzes XY zu Null machen.

Construirt man die Ebenen durch Z und A_1 bez. A_2, halbirt den von ihnen eingeschlossenen Winkel I durch eine dritte Ebene ZP und legt die X-Axe in diese Ebene, so wird

$$(a_{12}) = 0, \tag{15}$$

wobei die Klammer die Einführung dieses speciellen Axenkreuzes andeutet, dass auch selbst mit (XY) bezeichnet werden mag. Zugleich wird

$$\begin{cases} (a_{22}) = \frac{1}{2}(a_1 + a_3) + \frac{1}{2}(a_1 - a_3)\cos(U_2 - U_1), \\ (a_{11}) = \frac{1}{2}(a_1 + a_3) + \frac{1}{2}(a_1 - a_3)\cos(U_2 + U_1), \end{cases} \tag{16}$$

wobei

$$< Z, A_1 = U_1,$$
$$< Z, A_2 = U_2$$

gesetzt ist.

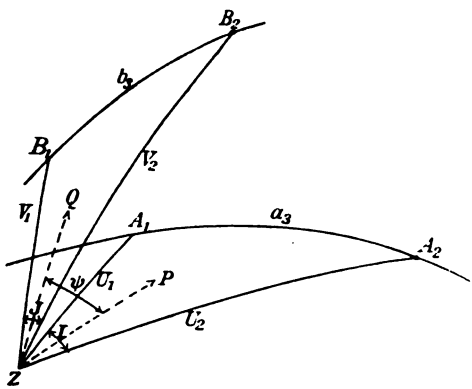


Fig. 2.

Construirt man dagegen die Ebenen durch Z und B_1 bez. B_2, halbirt den von ihnen eingeschlossenen Winkel J durch eine dritte Ebene ZQ und legt die X-Axe in diese Ebene, wodurch ein zweites specielles Axenkreuz $[XY]$ gegeben ist, so wird bei entsprechender Bezeichnung

$$[b_{12}] = 0, \tag{17}$$

$$\begin{cases} [b_{22}] = \frac{1}{2}(b_1 + b_3) + \frac{1}{2}(b_1 - b_3)\cos(V_1 - V_2), \\ [b_{11}] = \frac{1}{2}(b_1 + b_3) + \frac{1}{2}(b_1 - b_3)\cos(V_1 + V_2), \end{cases} \tag{18}$$

wobei

$$< Z, B_1 = V_1, \quad < Z, B_2 = V_2$$

gesetzt ist. Fig. 2 veranschaulicht die hier vorliegenden Verhältnisse.

Schliessen die Ebenen ZP und ZQ den von Q nach P gerechneten Winkel ψ ein, so ist zugleich, da sich Tensor-

componenten wie die Quadrate von Vectorcomponenten transformiren:

$$(19)\quad \begin{cases} [a_{11}] = (a_{11})\cos^2\psi + (a_{22})\sin^2\psi, & (b_{11}) = [b_{11}]\cos^2\psi + [b_{22}]\sin^2\psi, \\ [a_{22}] = (a_{11})\sin^2\psi + (a_{22})\cos^2\psi, & (b_{22}) = [b_{11}]\sin^2\psi + [b_{22}]\cos^2\psi, \\ [a_{12}] = -\big((a_{22})-(a_{11})\big)\sin\psi\cos\psi, & (b_{12}) = \big([b_{22}] - [b_{11}]\big)\sin\psi\cos\psi. \end{cases}$$

Hieraus folgt auch

$$(20)\quad \begin{cases} [a_{11}] + [a_{22}] = (a_{11}) + (a_{22}), & [a_{11}] - [a_{22}] = \big((a_{11}) - (a_{22})\big)\cos 2\psi, \\ (b_{11}) + (b_{22}) = [b_{11}] + [b_{22}], & (b_{11}) - (b_{22}) = \big([b_{11}] - [b_{22}]\big)\cos 2\psi. \end{cases}$$

Die Beziehungen (15) bis (18) lassen sich (abweichend von dem gewöhnlichen Beweise) direct aus den Definitionen der Tensorcomponenten a_{hk} bez. b_{hk} gewinnen. In der That gilt z. B., wenn die Richtungscosinus der Axenkreuze a_1, a_2, a_3 und X, Y, Z durch das Schema

(21)

	X	Y	Z
a_1	α_1	α_2	α_3
a_2	β_1	β_2	β_3
a_3	γ_1	γ_2	γ_3

gegeben sind[1]):

$$(22)\quad \begin{cases} a_{11} = a_1\alpha_1^2 + a_2\beta_1^2 + a_3\gamma_1^2, \\ a_{22} = a_1\alpha_2^2 + a_2\beta_2^2 + a_3\gamma_2^2, \\ a_{12} = a_1\alpha_1\alpha_2 + a_2\beta_1\beta_2 + a_3\gamma_1\gamma_2. \end{cases}$$

Nach Fig. 3 ist aber

$$(23)\quad \begin{cases} \cos u_1 = \alpha_1\sin o + \gamma_1\cos o, & \cos u_2 = -\alpha_1\sin o + \gamma_1\cos o, \\ \cos u_1' = \alpha_2\sin o + \gamma_2\cos o, & \cos u_2' = -\alpha_2\sin o + \gamma_2\cos o, \\ \cos U_1 = \alpha_3\sin o + \gamma_3\cos o, & \cos U_2 = -\alpha_3\sin o + \gamma_3\cos o, \end{cases}$$

also

$$(24)\quad \begin{cases} \cos u_1 - \cos u_2 = 2\alpha_1\sin o, & \cos u_1 + \cos u_2 = 2\gamma_1\cos o, \\ \cos u_1' - \cos u_2' = 2\alpha_2\sin o, & \cos u_1' + \cos u_2' = 2\gamma_2\cos o, \\ \cos U_1 - \cos U_2 = 2\alpha_3\sin o, & \cos U_1 + \cos U_2 = 2\gamma_3\cos o. \end{cases}$$

---

1) Diese α_h, β_h, γ_h haben natürlich mit den in (11) auftretenden nichts zu thun.

Ferner ist ebenfalls nach der Figur

$$(25)\qquad \begin{cases} \cos u_1 = \sin U_1 \cos i_1, & \cos u_2 = \sin U_2 \cos i_2, \\ \cos u_1' = \sin U_1 \sin i_1, & \cos u_2' = \sin U_2 \sin i_2. \end{cases}$$

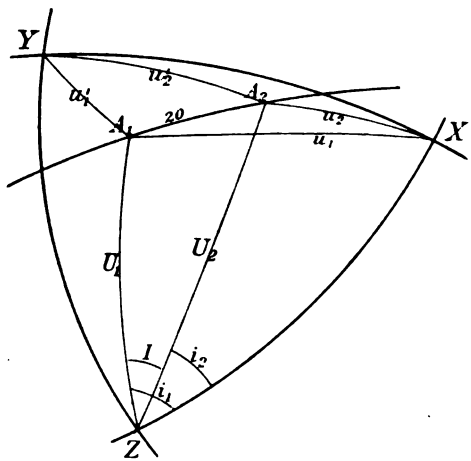


Fig. 3.

Die Function (a_{12}) lässt sich aber wegen

$$\alpha_1 \alpha_2 + \beta_1 \beta_2 + \gamma_1 \gamma_2 = 0$$

nach (22) und (12) schreiben

$$a_{12} = (a_1 - a_3)(\alpha_1 \alpha_2 \sin^2 o - \gamma_1 \gamma_2 \cos^2 o)$$

und dies liefert nach (24)

$$a_{12} = -\tfrac{1}{2}(a_1 - a_3)(\cos u_1 \cos u_2' + \cos u_2 \cos u_1'),$$

oder wegen (25) auch

$$(26)\qquad a_{12} = -\tfrac{1}{2}(a_1 - a_3) \sin U_1 \sin U_2 \sin(i_1 + i_2).$$

a_{12} verschwindet also in den Polarisationsaxen (d. h. für U_1 oder U_2 gleich Null) ganz unabhängig von der Lage des XY-Systems, im allgemeinen aber nur, wenn letzteres so gewählt ist, dass $i_1 + i_2 = 0$ oder $= \pi$ ist. Wir setzen willkürlich die erste der beiden Lagen fest, wählen also die Beziehung

$$(27)\qquad i_1 = -i_2 = \tfrac{1}{2} I.$$

Die durch $(a_{12}) = 0$ definirte XZ-Ebene halbirt hiernach den Winkel I zwischen U_1 und U_2 (oder den Nebenwinkel,

was nur auf eine Bevorzugung der XZ- vor der YZ-Ebene herauskommt).

Die Ausdrücke (a_{11}) und (a_{22}) aber nehmen successive die folgenden Formen an; wegen (22)

$$(a_{11}) = a_2 + (a_1 - a_3)(\alpha_1^2 \sin^2 o - \gamma_1^2 \cos^2 o),$$
$$(a_{22}) = a_2 + (a_1 - a_3)(\alpha_2^2 \sin^2 o - \gamma_2^2 \cos^2 o),$$

und wegen (24), (25) und (27)

$$(28)\quad \begin{cases} (a_{11}) = a_2 - (a_1 - a_3)\cos u_1 \cos u_2 = a_2 - (a_1 - a_3)\sin U_1 \sin U_2 \cos^2 \tfrac{1}{2} I, \\ (a_{22}) = a_2 - (a_1 - a_3)\cos u_1' \cos u_2' = a_2 + (a_1 - a_3)\sin U_1 \sin U_2 \sin^2 \tfrac{1}{2} I. \end{cases}$$

Nun ist aber nach (12)

$$(29)\quad \begin{cases} a_2 = \tfrac{1}{2}(a_1 + a_3) + \tfrac{1}{2}(a_1 - a_3)\cos 2o \\ \quad = \tfrac{1}{2}(a_1 + a_3) + \tfrac{1}{2}(a_1 - a_3)(\cos U_1 \cos U_2 + \sin U_1 \sin U_2 \cos I), \end{cases}$$

und die Einführung dieses Wertes ergiebt, wie oben benutzt:

$$(30)\quad \begin{cases} (a_{11}) = \tfrac{1}{2}(a_1 + a_3) + \tfrac{1}{2}(a_1 - a_3)\cos(U_1 + U_2), \\ (a_{22}) = \tfrac{1}{2}(a_1 + a_3) + \tfrac{1}{2}(a_1 - a_3)\cos(U_1 - U_2). \end{cases}$$

Ganz analog kann man mit den $[b_{hk}]$ verfahren.

3. *Formulirung des Problems.* Bezeichnen wir nunmehr mit $\mathfrak{F}$ und $\mathfrak{G}$ die complexen Amplituden von u und v, mit o die complexe Geschwindigkeit, so folgt aus (14) allgemein

$$(31)\quad (a_{22} - o^2)\mathfrak{F} = a_{12}\mathfrak{G}, \quad (a_{11} - o^2)\mathfrak{G} = a_{12}\mathfrak{F},$$

also

$$(32)\quad (a_{11} - o^2)(a_{22} - o^2) = a_{12}^2,$$

$$(33)\quad \frac{\mathfrak{G}^2}{\mathfrak{F}^2} + \frac{a_{11} - a_{22}}{a_{12}} \frac{\mathfrak{G}}{\mathfrak{F}} = 1.$$

Dabei ist $o = \omega/(1 - i\varkappa)$, unter ω die reelle Geschwindigkeit, unter $\varkappa$ den Absorptionsindex verstanden.

Absorbirt — wie in den meisten Fällen von praktischer Bedeutung — der Krystall so schwach, dass $\varkappa^2$ neben Eins vernachlässigt werden kann, so ist

$$(34)\quad o^2 = \omega^2(1 + 2i\varkappa),$$

und die Gleichung (32) zerfällt in die beiden

$$(35)\quad \begin{cases} (a_{11} - \omega^2)(a_{22} - \omega^2) - a_{12}^2 = (b_{11} - 2\omega^2\varkappa)(b_{22} - 2\omega^2\varkappa) - b_{12}^2, \\ (a_{11} - \omega^2)(b_{22} - 2\omega^2\varkappa) + (a_{22} - \omega^2)(b_{11} - 2\omega^2\varkappa) = 2a_{12}b_{12}. \end{cases}$$

Das früher (neben der optischen oder Polarisationsaxe selbst) untersuchte Bereich war dadurch charakterisirt, dass innerhalb desselben $(a_{11} - a_{22})$ (absolut genommen) immer noch gross gegen $2\omega^2 \varkappa$ bez. die Parameter b_{11}, b_{22}, b_{12} sein sollte. In diesem Falle konnte man leicht in folgender Weise verfahren.[1])

Durch Einführung des durch die Ebene ZP charakterisirten Coordinatensystems (XY) kann man $(a_{12}) = 0$ machen und erhält dann aus der ersten Gleichung (35) bis auf Grössen zweiter Ordnung richtig

$$\omega_1^2 = (a_{22}), \quad \omega_2^2 = (a_{11}). \tag{36}$$

Das Einsetzen dieses Resultates in die zweite Gleichung (35) liefert

$$2\omega_1^2 \varkappa_1 = (b_{22}), \quad 2\omega_2^2 \varkappa_2 = (b_{11}), \tag{37}$$

also

$$\varkappa_1 = (b_{22})/2(a_{22}), \quad \varkappa_2 = (b_{11})/2(a_{11}). \tag{38}$$

Ist $(a_{11}) - (a_{22})$ von gleicher Ordnung wie die b_{hk}, so gelten die Beziehungen (36) und (38) bis auf Grössen erster Ordnung exclusive; ist $(a_{11}) - (a_{22})$ klein neben den (b_{hk}), wie dies bei starker Annäherung an die Polarisationsaxen stattfindet, so ist auf dem angegebenen Wege überhaupt keine Annäherung zu erhalten.

Zieht man die Werte (30) für (a_{11}) und (a_{22}) in Betracht, so erkennt man, dass die Formeln (36) mit den bei durchsichtigen Krystallen gültigen übereinstimmen, und zwar die mit (1) bezeichnete Welle mit der ordinären, die mit (2) bezeichnete mit der extraordinären dann zusammenfällt. *Wir wollen für die allgemeinen Entwickelungen die Bezeichnungen erste und zweite Welle weiterhin stets beibehalten.*

In der Polarisationsaxe selbst, wo für jedes System XY der Parameter a_{12} verschwindet, kann man das System $[XY]$ einführen, für welches $[b_{12}] = 0$ ist, und erhält dann aus (35), da dort $a_{11} = a_{22} = a_2$ ist,

$$\omega_1^2 = \omega_2^2 = a_2, \tag{39}$$

$$\varkappa_1 = [b_{22}]/2a_2, \quad \varkappa_2 = [b_{11}]/2a_2. \tag{40}$$

1) W. Voigt, Compendium 2. p. 719 u. f.

Durch vorstehendes ist die bei der früheren Untersuchung gelassene Lücke charakterisirt.

Die Formel (33) schreiben wir

$$(41)\quad (a_{22} - a_{11}) + i(b_{22} - b_{11}) = (a_{12} + i\,b_{12})\left(\frac{\mathfrak{G}}{\mathfrak{F}} - \frac{\mathfrak{F}}{\mathfrak{G}}\right),$$

oder bei Einführung des Systems $(X\,Y)$ auch

$$(42)\quad ((a_{22}) - (a_{11})) + i((b_{22}) - (b_{11})) = i(b_{22})\left(\frac{\mathfrak{G}}{\mathfrak{F}} - \frac{\mathfrak{F}}{\mathfrak{G}}\right).$$

Ist $(a_{22}) - (a_{11})$ sehr gross neben den (b_{hk}), so muss entweder $\mathfrak{G}/\mathfrak{F}$ oder $\mathfrak{F}/\mathfrak{G}$ einen sehr grossen imaginären Teil haben, d. h. die beiden Bewegungen müssen in sehr gestreckten Ellipsen stattfinden, deren grosse Axen bez. den Richtungen (X) und (Y) nahezu parallel sind; das Licht muss angenähert lineär polarisirt nach diesen beiden Richtungen schwingen.

Ist $(a_{22}) - (a_{11})$ von gleicher Ordnung wie $(b_{22}) - b_{11})$, so ist dieser Schluss nicht mehr zulässig, die Ellipsenaxen besitzen gleiche Grössenordnung; ist endlich $(a_{22}) - (a_{11})$ klein neben $(b_{22}) - (b_{11})$, so wird der reelle Teil von $\mathfrak{G}/\mathfrak{F}$, bez. $\mathfrak{F}/\mathfrak{G}$ überwiegen. Für $a_{22} = a_{11} = a_2$, d. h. für die Richtung einer Polarisationsaxe, kann man wiederum das System $[X\,Y]$ einführen und erhält hier wegen des verschwindenden $[b_{12}]$ unendlich grosse reelle Werte $\mathfrak{G}/\mathfrak{F}$, bez. $\mathfrak{F}/\mathfrak{G}$, somit also streng lineär nach den Richtungen $[X]$ und $[Y]$ polarisirtes Licht.

Auch hier ist der Uebergang, der von dem Zustand in grösserer Entfernung zu dem in der Polarisationsaxe führt, noch aufzuklären. —

Wir wenden uns nunmehr der ganz allgemeinen Untersuchung des Schwingungszustandes in der Nähe der Polarisationsaxen zu und betrachten dabei ein Bereich in so naher Umgebung der Polarisationsaxe A_1, dass der Winkel U_1 der Fortpflanzungsrichtung Z gegen A_1 neben Eins vernachlässigt werden kann und V_1, V_2 als constant gelten dürfen. U_2 setzen wir $= 2\,o + u$ und sehen u als klein von erster Ordnung neben $2o$ an. Eine dichte Nachbarschaft der anderen Polarisationsaxe A_2 oder einer Absorptionsaxe B_h bei A_1 ist dabei also ausgeschlossen, hat aber auch bisher keine praktische Bedeutung.

Unter den gemachten Annahmen sind $[b_{11}]$ und $[b_{22}]$ gemäss (18) merklich constant; (a_{22}) und (a_{11}) aber nehmen nach (16), da die Beziehung (29) besteht, bis auf Grössen zweiter Ordnung exclusive die Werte an

$$(43)\quad \begin{cases} (a_{22}) = a_2 + \frac{1}{2}(a_1 - a_3)(U_1 - u)\sin 2o, \\ (a_{11}) = a_2 - \frac{1}{2}(a_1 - a_3)(U_1 + u)\sin 2o, \end{cases}$$

was wir abkürzen in

$$(44)\quad (a_{22}) = a_0 + a\,U_1, \quad (a_{11}) = a_0 - a\,U_1, \text{ wobei } a_0 = a_2 - au.$$

Nach unserer Festsetzung (10) ist dabei a *eine stets positive Grösse* und ausserdem a_0 von a_2 wegen des stets kleinen $(a_1 - a_3)/a_2$ nur um eine kleine Grösse von *höherer* als erster Ordnung verschieden.

Das Bereich, welches durch diese Vernachlässigungen begrenzt wird, ist natürlich ziemlich eng, wenn man auch die Genauigkeit der in Betracht kommenden Beobachtungen niedrig ansetzt. Indessen kann man doch die abzuleitenden Resultate, in denen a_0 keine wesentliche Rolle spielt, eine erhebliche Strecke über die gezogenen Grenzen hinaus verwerten, wenn man sich daran erinnert, dass in den strengen Formeln (16)

$$\tfrac{1}{2}(a_1 - a_3)\sin U_1 \sin U_2 \text{ an Stelle von } a\,U_1$$

steht, und für $[b_{11}]$, $[b_{22}]$ die Formeln (18) gelten. Es sind demgemäss in weiterer Entfernung von A_1 die Parameter a, $[b_{11}]$, $[b_{22}]$ als *langsam veränderlich* anzusehen, und zwar in einer Weise, die dem einzelnen Krystall individuell ist. Statt a als variirend zu betrachten, kann man auch $\sin U_1 \sin U_2 = W_1$ statt U_1 als Variable eingeführt denken, was darauf herauskommt, dass an Stelle des wirklichen Raumes ein in leicht ersichtlicher Weise *deformirter* der Betrachtung unterzogen wird. Demgemäss werden wir in Annäherung bei der Discussion der Resultate auch weiter von A_1 abliegende Richtungen in Betracht ziehen dürfen.

4. *Das Gesetz der Absorptionen.* Die Formeln (35), welche die Grundlage unserer Betrachtungen bilden, enthalten die beiden Unbekannten ω^2 und $\varkappa$, bez. $2\omega^2\varkappa$. Für die Absorption einer Welle ist bekanntlich das Verhältnis $\varkappa/\omega$, bez. bei Multiplication mit der Geschwindigkeit v im leeren Raum,

das Product $n\varkappa$ (der Absorptionscoefficient) maassgebend, in dem n den Brechungsindex bezeichnet. Die Grösse $2\omega^2\varkappa$ verläuft im allgemeinen ganz abweichend von $\varkappa/\omega$. Indessen in dem von uns zunächst abgegrenzten Bereich um A_1, wo, wie sich zeigen wird, ω^2 nur um eine Grösse von *mindestens* erster Ordnung von der Constanten a_2 verschieden ist, können wir zumeist die Abweichungen des Verlaufes ignoriren und den Parameter

$$2\omega^2\varkappa = k \tag{45}$$

direct als für die Absorption maassgebend betrachten. In grösseren Entfernungen von A_1 wird dies Verfahren wenigstens bei qualitativen Ueberlegungen zulässig sein. Wir werden sehen, dass ω^2 und k in dem betrachteten Bereich sehr einfache und elegante Gesetze befolgen.

Legt man die X-Axe wieder in die Ebene ZP (vgl. p. 372), so verschwindet (a_{12}), es wird aus der ersten Gleichung (35) bei Berücksichtigung von (19)

$$(a_0 - \omega^2)^2 = ([b_{11}] - k)([b_{22}] - k) + a^2 U_1^2 = r^2, \tag{46}$$

wobei r eine neue Bezeichnung ist, und es folgt

$$\omega^2 = a_0 \pm r. \tag{47}$$

Dabei entspricht das obere Zeichen, wenn r als absolute Grösse geführt wird, ersichtlich derjenigen Welle, die bei durchsichtigen Krystallen als ordinäre bezeichnet wird und hier als (1) charakterisirt ist, das untere der extraordinären (2).

Die zweite Gleichung (35) wird hiernach zu

$$\begin{cases} (\pm r + a U_1)([b_{11}]\sin^2\psi + [b_{22}]\cos^2\psi - k) \\ + (\pm r - a U_1)([b_{11}]\cos^2\psi + [b_{22}]\sin^2\psi - k) = 0, \end{cases} \tag{48}$$

oder nach einfacher Reduction zu

$$\begin{cases} (([b_{11}] - k)([b_{22}] - k) + a^2 U_1^2)([b_{11}] + [b_{22}] - 2k)^2 \\ \qquad = a^2 U_1^2 ([b_{22}] - [b_{11}])^2 \cos^2 2\psi. \end{cases} \tag{49}$$

Dies ist eine Gleichung vierten Grades in Bezug auf k, die sich auf eine biquadratische reducirt durch die Substitution

$$k = \tfrac{1}{2}([b_{22}] + [b_{11}]) + p = \gamma + p; \tag{50}$$

ihr schliessen wir bequem die Abkürzungen an

$$a U_1 = \alpha, \quad \tfrac{1}{2}([b_{22}] - [b_{11}]) = \beta, \quad 2\psi = \chi, \tag{51}$$

wobei β nach (18) und (10) als positiv zu betrachten ist.

Wir erhalten so

$$p^4 + p^2(\alpha^2 - \beta^2) = \alpha^2\beta^2\cos^2\chi, \tag{52}$$

woraus sich ergiebt, da $p^2 > 0$ sein muss,

$$p^2 = \tfrac{1}{2}[(\beta^2 - \alpha^2) + \sqrt{(\beta^2 - \alpha^2)^2 + 4\alpha^2\beta^2\cos^2\chi}]. \tag{53}$$

Die Discussion knüpft man am besten an die Formel (52) an. Construirt man alle vorkommenden Richtungen durch das Centrum einer Kugel vom Radius a, und beschränkt sich gemäss der Annahme auf die so nahe Umgebung der Polarisationsaxe A_1, dass das in Betracht kommende Stück der Kugel von einer Ebene nicht merklich abweicht, so kann man die Vor-

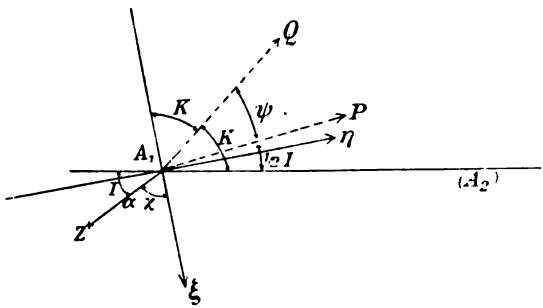


Fig. 4.

gänge in einer ebenen Figur (vgl. Fig. 4) darstellen. In dieser Ebene ist $a\,U_1 = a$ der Abstand, der zwischen dem Schnittpunkt A_1 der Polarisationsaxe und dem Schnittpunkt Z der Wellennormale mit der Kugelfläche liegt, $A_1 A_2$ die Spur der Ebene der Polarisationsaxen, wobei A_2 als sehr fern liegend zu denken ist. Ferner kann man in der Figurebene die Projectionen der Z zugehörigen Richtung P und der nach Annahme in dem betrachteten Bereich *festen* Richtung Q durch A_1 zeichnen, wobei ihre Winkel mit der Geraden $A_1 \rightarrow A_2$ nur um Grössen zweiter Ordnung von $\frac{1}{2}I$ und $K = \frac{1}{2}I + \psi$ abweichen. Construirt man weiter noch eine Richtung, die mit $A_1 \rightarrow A_2$ den Winkel $2K$ einschliesst und verlängert sie durch A_1 hindurch, so macht α mit dieser Verlängerung den Winkel

$$\chi = 2\psi = 2K - I. \tag{54}$$

Wählt man die letztere Richtung zur ξ-, die dazu normale zur η-Axe, so ist

$$\alpha\cos\chi = \xi, \quad \alpha\sin\chi = -\eta, \tag{55}$$

und Formel (52) nimmt die Gestalt an

$$p^4 + p^2(\xi^2 + \eta^2 - \beta^2) = \xi^2\beta^2 \tag{56}$$

oder

$$1 = -\frac{\xi^2}{p^2} + \frac{\eta^2}{\beta^2 - p^2}. \tag{57}$$

Dies zeigt, dass die Curven gleicher Werte p confocale Hyperbeln sind, deren Brennpunkte die Coordinaten $\xi = 0$, $\eta = \pm\beta$ besitzen. Jeder Hyperbel entsprechen zwei entgegengesetzt gleiche Werte von p, und somit zwei k, die das constante Mittel γ ergeben. Werte von p^2, die β^2 übertreffen, kommen nicht vor; k liegt also in dem von der Formel umspannten Bereich überall zwischen $[b_{11}]$ und $[b_{22}]$.

Trägt man p als dritte Coordinate ζ zu ξ und η auf, so erhält man eine Oberfläche mit zwei Hüllen, die durch die $\xi\eta$-Ebene symmetrisch geteilt wird. Die Fläche wird durch die $\xi\zeta$-Ebene in den Geraden $\eta = 0$, $\zeta = \pm\beta$ geschnitten, durch die $\eta\zeta$-Ebene aber in einer Curve, die aus einem Kreis und einer Geraden zusammengesetzt ist; denn Formel (53) ergiebt für $\chi = \frac{1}{2}\pi$, $\alpha^2 = \frac{1}{4}\eta^2$

$$\begin{cases} \text{für } \eta^2 < \beta^2, & \eta^2 + \zeta^2 = \beta^2, \\ \text{für } \eta^2 > \beta^2, & \zeta = 0. \end{cases} \tag{58}$$

Die beiden Hüllen der Fläche $p = f(\xi, \eta)$ durchdringen sich also in den Geraden $\xi = 0$, $\eta^2 > \beta^2$, und die Punkte $\xi = 0$, $\eta = \pm\beta$ sind für die zweiwertige Function $p = f(\xi, \eta)$ die Windungspunkte.

Um das Verhalten von $\zeta = p$ in der η-Axe zu untersuchen, bilden wir noch für $\xi = 0$

$$\frac{\partial\zeta}{\partial\xi} = \frac{\sqrt{(\eta^2 + \zeta^2 - \beta^2)(\beta^2 - \zeta^2)^3}}{\eta^2\beta^2 - (\beta^2 - \zeta^2)^3}. \tag{59}$$

Es ist hiernach für alle Stellen des Schnittkreises von der Gleichung $\eta^2 + \zeta^2 = \beta^2$ naturgemäss $\partial\zeta/\partial\xi = 0$; dagegen gilt für die Stellen der Schnittgeraden $\zeta = 0$, $\eta^2 > \beta^2$

$$\frac{\partial\zeta}{\partial\xi} = \pm\frac{\beta}{\sqrt{\eta^2 - \beta^2}}. \tag{60}$$

Die beiden Hüllen der Oberfläche für p durchkreuzen einander also unter um so kleinerem Winkel, je weiter vom Coordinatenanfang entfernt die betrachtete Stelle liegt.

In Fig. 5 sind die beiden Schnitte der Oberfläche für p mit der $\xi\zeta$- und $\eta\zeta$-Ebene durch ausgezogene Linien dargestellt. Ausserdem ist in einer zur $\xi\eta$-Ebene parallelen Ebene $e_1 e_2 e_3 e_4$ die ihr zugehörige Schnittcurve, nämlich eine der Hyperbeln $p = \text{const.}$, mit punktirten Linien eingetragen. Fällt diese Ebene in die $\xi\eta$-Ebene, so werden die Hyperbeln zu den Geraden $\xi = 0$, $\mp\infty \lesseqgtr \eta \lesseqgtr \mp\beta$; entfernt sie sich

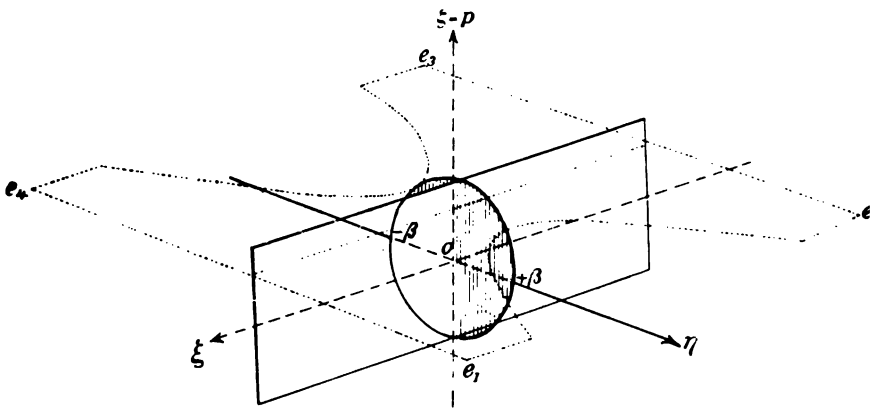


Fig. 5.

von ihr um $\zeta = \pm\beta$, so werden sie zu den Geraden $\eta = 0$, $\zeta = \pm\beta$.

Aus der Oberfläche für p folgt die für k, indem man den Anfangspunkt der ζ um die Strecke $-\frac{1}{2}([b_{22}] + [b_{11}]) = -\gamma$ verschiebt.

Zum Schluss dieser Darstellung mag nochmals daran erinnert werden, dass gemäss dem auf p. 379 Gesagten die Grösse k in der Umgebung einer Polarisationsaxe mit dem Absorptionsindex $n\varkappa$ nahezu proportional ist und somit ganz directe praktische Bedeutung besitzt.

5. *Das Gesetz der Geschwindigkeiten.* Um zu erkennen, wie in der Nähe der Polarisationsaxe A_1 die Geschwindigkeit ω variirt, knüpfen wir an den Wert (46) für r an, der sich nach

Einführung von p gemäss (50) und der Abkürzungen (51) reducirt auf

$$r^2 = p^2 + \alpha^2 - \beta^2. \tag{61}$$

Das Einsetzen des hieraus resultirenden p^2 in (52) liefert für r die mit (52) parallel gehende Formel

$$r^4 - r^2(\alpha^2 - \beta^2) = \alpha^2\beta^2\cos^2\chi, \tag{62}$$

und der aus ihr folgende Wert von r giebt in (47) eingesetzt:

$$\omega^2 = a_0 \pm \sqrt{\tfrac{1}{2}(\sqrt{(\beta^2 - \alpha^2)^2 + 4\alpha^2\beta^2\cos^2\chi} + \alpha^2 - \beta^2)}. \tag{63}$$

Da α und β von höherer als erster Ordnung klein sind, so unterscheidet sich ω^2 jedenfalls um ein Glied von höherer als erster Ordnung von a_0 und a_2, wie dies auf p. 379 bereits benutzt worden ist.

Die zwei derselben Fortpflanzungsrichtung entsprechenden Geschwindigkeiten ω_1 und ω_2 werden einander gleich, falls

$$2r^2 = \sqrt{(\beta^2 - \alpha^2)^2 + 4\alpha^2\beta^2\cos^2\chi} + \alpha^2 - \beta^2 = 0 \tag{64}$$

ist. Da von der Wurzel der absolute Wert zu nehmen ist, so ist diese Gleichung für alle Richtungen erfüllt, die den Bedingungen genügen

$$\cos\chi = 0, \quad \beta^2 \geqq \alpha^2. \tag{65}$$

Benutzt man wieder die Darstellung von p. 380 und setzt demgemäss $\alpha\cos\chi = \xi$, $-\alpha\sin\chi = \eta$, so bestimmen die Formeln das Stück der η-Axe, für das $-\beta < \eta < +\beta$ ist.

Die beiden Geschwindigkeiten werden somit in der benutzten Annäherung bei einem absorbirenden Krystall einander gleich für zwei ganze Fächer von Richtungen, die je in einer Ebene liegen und je eine Polarisationsaxe als Mittellinie besitzen.

Im übrigen finden constante Werte r und somit constante Geschwindigkeitsdifferenzen $\omega_1^2 - \omega_2^2$ statt in den Curven von der Gleichung

$$1 = \frac{\xi^2}{r^2} + \frac{\eta^2}{r^2 + \beta^2}; \tag{66}$$

dieselben sind Ellipsen mit den Brennpunkten an den Stellen $\xi = 0$, $\eta = \pm\beta$, in die auch die Brennpunkte des Hyperbelsystems $p = \text{const.}$ fallen. Jeder Ellipse entsprechen zwei entgegengesetzt gleiche Werte von r, und somit zwei Geschwindigkeiten, deren Quadrate das Mittel a_0 besitzen.

Trägt man r als dritte Coordinate ζ senkrecht zu ξ und η auf, so erhält man wiederum eine Oberfläche mit zwei Hüllen, welche durch die $\xi\eta$-Ebene symmetrisch geteilt wird. Ihre Schnittcurve mit der $\xi\zeta$-Ebene ist das Paar von um 45^0 gegen die ξ-Axe geneigten Geraden

$$\eta = 0, \quad \zeta = \pm \xi; \tag{67}$$

ihre Schnittcurve mit der $\eta\zeta$-Ebene ist für $-\beta < \eta < +\beta$ die η-Axe selber, für $\mp\infty \lessgtr \eta \lessgtr \mp\beta$ dagegen die gleichseitige Hyperbel

$$\xi = 0, \quad \beta^2 = \eta^2 - \zeta^2. \tag{68}$$

Es durchdringen sich sonach die beiden Hüllen der Oberfläche für r in der Geraden $\xi = 0$, $\eta^2 < \beta^2$, und es sind die Stellen $\xi = 0$, $\eta = \pm\beta$ die Windungspunkte, wie von p, so auch von der zweiwertigen Function $r = f(\xi, \eta)$.

In Fig. 6 sind die Schnittcurven der Oberfläche für r mit der $\xi\zeta$- und der $\eta\zeta$-Ebene durch ausgezogene Linien dargestellt; ausserdem ist eine zur $\xi\eta$-parallele Ebene e_1, e_2, e_3, e_4 angedeutet mit der darin liegenden punktirten Schnittcurve,

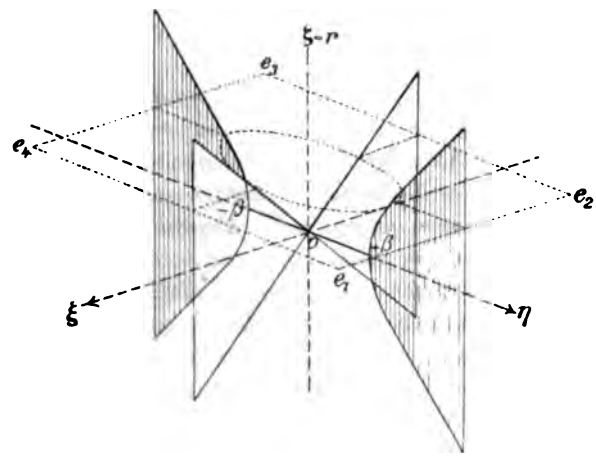


Fig. 6.

nämlich der betreffenden Schnittellipse $r = \text{const}$. Fällt die Ebene in die $\xi\eta$-Ebene, so wird die Ellipse zur Geraden $\xi = 0$, $-\beta < \eta < +\beta$, entfernt sie sich nach der einen oder nach der anderen Seite, so nehmen die Ellipsenaxen ent-

sprechend zu, während die Brennpunkte den constanten Abstand 2β behalten.

Aus der Oberfläche für r folgt nach (47) diejenige für ω^2, indem man jede ζ-Coordinate um den Betrag a_0 vergrössert, der sich aus (44) zu $a_2 + au$ ergiebt. u ist aber nach dem der Gleichung (43) Vorausgeschickten gleich $U_2 - 2o$, d. h. in der hier benutzten Annäherung gleich $U_1 \cos I$; demnach wird schliesslich

$$a_0 = a_2 + \alpha \cos I = a_2 + \xi \cos 2K - \eta \sin 2K.$$

Die Fläche für ω^2 ist somit gegenüber derjenigen für r sowohl gehoben, als *deformirt*, bez. durch Drehung um eine zu $A_1 A_2$ normale Axe *geneigt*. —

Eine besondere Untersuchung verlangt die Frage, *wie die beiden Wurzeln für* k (bez. p) *und* ω (bez. r) *einander zuzuordnen sind.*

Aus (48) folgt unter Rücksicht auf die Abkürzungen (50) und (51)

$$\pm r(\gamma - k) + \alpha\beta \cos\chi = 0,$$

während zugleich nach (47)

$$\omega^2 = a_0 \pm r$$

ist. Wir haben somit bei Einführung von $\alpha \cos\chi = \xi$ ganz allgemein

$$\omega^2 = a_0 + \frac{\beta\xi}{k - \gamma}.$$

Hieraus folgt, dass wenn man wie p. 379 diejenige Welle, deren Geschwindigkeit durch die *obere* Hülle der Oberfläche von der Gleichung (66) gegeben ist, mit (1) bezeichnet, dann für $\xi \gtrless 0$, $k_1 \gtrless \gamma$ oder $p_1 \gtrless 0$ sein muss; wenn die andere Welle mit (2) bezeichnet wird, analog für $\xi \gtrless 0$, $k_2 \lessgtr \gamma$ oder $p_2 \lessgtr 0$. *Es entsprechen sich somit die oberen und die unteren Hüllen der beiden Flächen für* ω^2 *(oder* r*) und für* k *(oder* p*) nicht gegenseitig, sondern der oberen Hülle für* ω^2 *entspricht für* k *ein Gebilde, zusammengesetzt aus der Hälfte* $\xi > 0$ *der oberen und der Hälfte* $\xi < 0$ *der unteren Hülle, und umgekehrt.* Die zusammengehörigen Hälften hängen nur längs der Geraden $\xi = 0$, $\eta^2 > \beta^2$ zusammen und besitzen längs $\xi = 0$, $\eta^2 < \beta^2$ freie Ränder. Diese complicirte Beziehung ist bei der Discussion specieller Fälle wohl zu beachten.

6. *Die Gesetze der Polarisationen.* Zur Untersuchung des Polarisationszustandes der beiden Wellen in der Nähe der Polarisationsaxe A_1 ist die Formel (33) heranzuziehen, die ganz allgemein *complexe* Verhältnisse $\mathfrak{G}/\mathfrak{F}$ und somit *elliptische* Polarisationen fordert. In der That liefert sie

$$\frac{\mathfrak{G}}{\mathfrak{F}} = -\left(\frac{a_{11}-a_{22}}{2\,a_{12}} \pm \sqrt{\left(\frac{a_{11}-a_{22}}{2\,a_{12}}\right)^2 + 1}\right). \tag{69}$$

Die Schwingungsellipse ist auf ihre Hauptaxen bezogen, wenn $\mathfrak{G}/\mathfrak{F}$ sich *rein imaginär* darstellt; sie degenerirt zur Geraden, wenn der Wert von $\mathfrak{G}/\mathfrak{F}$ zu $0\,.\,i$ oder $\infty\, i$ wird. $\mathfrak{G}/\mathfrak{F}$ wird aber dann rein imaginär, wenn $(a_{11}-a_{22})/2\,a_{12}$ rein imaginär und zwar absolut grösser als i ist. Nun ist

$$\frac{a_{11}-a_{22}}{2\,a_{12}} = \frac{(a_{11}-a_{22})+i\,(b_{11}-b_{22})}{2\,(a_{12}+i\,b_{12})}, \tag{70}$$

somit verlangt die gestellte Bedingung, dass

$$\frac{a_{22}-a_{11}}{b_{22}-b_{11}} = -\frac{b_{12}}{a_{12}} \tag{71}$$

und

$$a_{12}\,(b_{11}-b_{22}) - b_{12}\,(a_{11}-a_{22}) \gtrless 2\,(a_{12}^2 + b_{12}^2), \tag{72}$$

oder, wenn man

$$a_{22}-a_{11} = +\,2\,q\,b_{12}, \quad b_{22}-b_{11} = -\,2\,q\,a_{12} \tag{73}$$

setzt, dass

$$q \gtrless 1 \tag{74}$$

ist.

Um die Lage der Schwingungsellipsen näher zu untersuchen, ist es vorteilhaft, für die X-Axe neben den p. 372 definirten speciellen Richtungen P und Q noch eine dritte S einzuführen, die mit der in dem betrachteten Bereiche *festen* Richtung Q einen, gleichsinnig mit ψ gerechneten, Winkel φ einschliesst. Bei Anwendung dieses (allgemeinen) Coordinatensystems (XY ohne Klammer) ergeben sich für die Parameter a_{hk} und b_{hk} Ausdrücke, die aus den in (19) enthaltenen folgen,

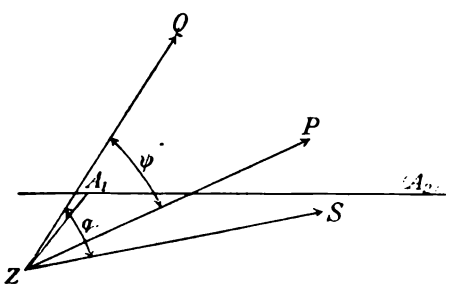


Fig. 7.

wenn darin ψ bez. mit $\psi - \varphi$ und φ vertauscht wird. Ist nämlich $\varphi = 0$, bez. $= +\psi$, so geht a_{hk} in $[a_{hk}]$, bez. in (a_{hk}), und zugleich b_{hk} in $[b_{hk}]$ bez. in (b_{hk}) über.

Hiernach gilt nun auch, falls wieder abkürzend

$$\tfrac{1}{2}((a_{22}) - (a_{11})) = a\,U_1 = \alpha, \quad \tfrac{1}{2}([b_{22}] - [b_{11}]) = \beta$$

gesetzt wird,

$$(75)\quad \begin{cases} a_{22} - a_{11} = 2\,\alpha \cos 2(\varphi - \psi), & b_{22} - b_{11} = 2\,\beta \cos 2\varphi, \\ a_{12} = \alpha \sin 2(\varphi - \psi), & b_{12} = \beta \sin 2\varphi, \end{cases}$$

und die Bedingung (71) nimmt die Formen an

$$(76)\qquad \alpha^2 \sin 4(\varphi - \psi) + \beta^2 \sin 4\varphi = 0,$$

oder

$$(77)\qquad \operatorname{tg} 4\varphi = \frac{\alpha^2 \sin 4\psi}{\alpha^2 \cos 4\psi + \beta^2} = \frac{\alpha^2 \sin 2\chi}{\alpha^2 \cos 2\chi + \beta^2},$$

und endlich bei Einführung der Coordinaten

$$\xi = \alpha \cos\chi, \quad \eta = -\alpha \sin\chi,$$

$$(78)\qquad \operatorname{tg} 4\varphi = \frac{-2\xi\eta}{\xi^2 - \eta^2 + \beta^2}.$$

$\operatorname{tg} 4\varphi$ ist somit für *beide* Wellen constant $= t$ längs derselben Curven

$$(79)\qquad (\xi^2 - \eta^2)t + 2\xi\eta + \beta^2 t = 0,$$

d. h. längs gleichseitiger Hyperbeln mit dem Coordinatenanfang als Centrum, deren Hauptaxen gegen das Coordinatenkreuz $\xi\eta$ um den Winkel $\delta = \frac{1}{4}\pi - 2\varphi$ oder $\frac{3}{4}\pi - 2\varphi$ gedreht sind und die Grösse $\beta\sqrt{\pm\cos 2\delta} = \beta\sqrt{\pm\sin 4\varphi}$ haben und deren Scheitel demgemäss auf der Lemniscate mit der Axe $\xi = 0$ $\eta^2 < \beta^2$ liegen. Für $\operatorname{tg} 4\varphi = \infty$ fallen beide Axenkreuze zusammen und die Axen der Hyperbeln sind gleich β; für $\operatorname{tg} 4\varphi = 0$ sind die Kreuze um 45° gegeneinander gedreht und die Hyperbeln degeneriren zu dem $\xi\eta$-Coordinatenkreuz.

Alle Hyperbeln aber gehen durch die Punkte $\xi = 0$, $\eta = \pm\beta$; die durch letztere gegebenen Richtungen besitzen also die Eigenschaft, dass in ihnen die Axenrichtungen der Schwingungsellipsen *unbestimmt* werden, was offenbar auf die Verwandlung der Ellipsen in *Kreise* hinweist.

In Fig. 8 sind die Hyperbeln $t = \text{const.}$ mit gestrichelten Linien eingetragen. Um ihre Bedeutung noch klarer hervortreten zu lassen, sind auf einem umfassenden Kreise durch Doppelpfeile diejenigen Richtungen markirt, welche den Winkel l zwischen U_1 und U_2 (vgl. Fig. 2) halbiren, in denen also, hinlänglich weit von der Polarisationsaxe A_1 entfernt, die lineäre Polarisation der dem *oberen* Blatte der $\xi\eta$-Ebene zugeordneten (ordinären) Welle (1) stattfindet, falls, wie immer in den hier aufgeführten Figuren, die positiven Richtungen a_s und also auch A_2 *rechts* von A_1 liegen.

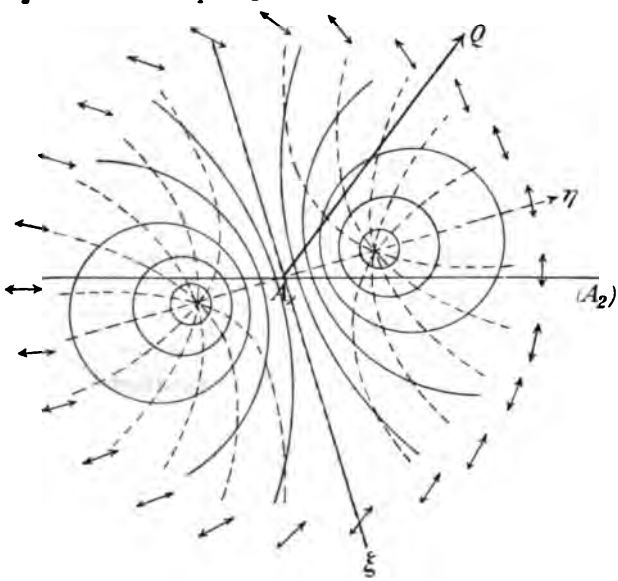


Fig. 8.

Diese Pfeile bestimmen somit auf jeder Hyperbel die Lage der grossen Ellipsenaxe für die Welle (1) bis an einen der Kreuzungspunkte $\xi = 0$, $\eta = \pm \beta$ heran. Geht man auf einer Hyperbel durch einen dieser Kreuzungspunkte hindurch, ohne das obere Blatt der $\xi\eta$-Ebene zu verlassen, so behält zwar gemäss dem oben Gesagten t, d. h. $\operatorname{tg} 4\varphi$, seinen Wert auch weiterhin noch bei, aber die Axenrichtungen drehen sich um 45°. Geht man beim Passiren eines Kreuzungspunktes aus dem oberen in das untere Blatt über, so drehen sich bei gleichfalls ungeändertem t die Ellipsen in entgegengesetzter

Richtung, sodass unten und oben allenthalben die grossen Ellipsenaxen gekreuzt liegen.

Uebrigens kann man auch auf anderen Wegen, als auf den Hyperbeln $t = \text{const.}$, aus dem einen in das andere Blatt gelangen, denn beide Blätter hängen längs derselben Geraden $\xi = 0$, $\eta^2 < \beta^2$ zusammen, wie die beiden Blätter für ω bez. r. —

Was den Wert von q^2 angeht, so erhält man denselben in verschiedenen symmetrischen Formen aus (73), d. h. aus

$$4q^2 = -\frac{(a_{22} - a_{11})(b_{22} - b_{11})}{a_{12}\, b_{12}}, \tag{80}$$

indem man die Ausdrücke (75) heranzieht; es ergiebt sich nämlich zunächst

$$q^2 = \operatorname{ctg} 2\varphi \operatorname{ctg} 2(\psi - \varphi), \tag{81}$$

und bei Benutzung von (77) nach einfacher Umformung auch

$$q^2 = \frac{\alpha^2 + \beta^2 + \sqrt{\alpha^4 + \beta^4 + 2\alpha^2\beta^2 \cos 2\chi}}{\alpha^2 + \beta^2 - \sqrt{\alpha^4 + \beta^4 + 2\alpha^2\beta^2 \cos 2\chi}}, \tag{82}$$

was unter Berücksichtigung von (53) schliesslich übergeht in

$$q^2 = \frac{\alpha^2 + p^2}{\beta^2 - p^2}. \tag{83}$$

Diese Grösse q ist nun maassgebend für das Axenverhältnis der Schwingungsellipsen, denn aus (69) folgt nach (73) sogleich

$$\frac{\mathfrak{G}}{\mathfrak{F}} = -i(q \pm \sqrt{q^2 - 1}). \tag{84}$$

Da das Product der beiden hierdurch angegebenen Werte $\mathfrak{G}/\mathfrak{F}$ gleich -1 ist, so sind die beiden derselben Wellennormalen entsprechenden Schwingungsellipsen einander ähnlich, dabei gekreuzt gelegen und in gleicher Richtung umlaufen. Setzen wir — was ohne Beschränkung der Allgemeinheit geschehen kann —

$$\mathfrak{G} = G, \quad \mathfrak{F} = iF, \tag{85}$$

wobei G und F reelle Grössen sind, so stellen G und F die Halbaxen der Schwingungsellipsen dar, und es gilt

$$\frac{G}{F} = q \pm \sqrt{q^2 - 1}, \quad q = \frac{F^2 + G^2}{2FG}. \tag{86}$$

Je nachdem $q \gtrless 0$ ist, ergiebt sich hiernach eine $\pm$ Rotationsrichtung der elliptischen Schwingungen.

Zieht man den Wert (82) von q^2 heran, so ergiebt sich, dass q und somit das Axenverhältnis G/F constant ist auf den Curven von der Gleichung

$$(87) \qquad (\xi^2 + \eta^2 + \beta^2) \pm \eta\beta\frac{1+q^2}{q} = 0,$$

d. h. also auf *Kreisen* um die Stellen

$$\xi_0 = 0, \quad \eta_0 = \pm\beta\frac{1+q^2}{q}$$

als Mittelpunkte und von den Radien

$$R = \beta\frac{q^2-1}{2q}.$$

Da hieraus die Beziehung

$$\eta_0^2 - \beta^2 = R^2$$

folgt, so ergiebt sich ferner, dass die vom Coordinatenanfang gezogenen Tangenten an alle Kreise dieselbe Länge β besitzen, dass somit alle Kreise einen Hauptkreis vom Radius β um den Coordinatenanfang A_1 als Centrum rechtwinklig schneiden.

Den Richtungen $\xi = 0$, $\eta = \pm\beta$ (bez. den sie markirenden unendlich kleinen Kreisen) entspricht $q = \pm 1$, also *circulare* Schwingung; der Ebene $\eta = 0$ (bez. der sie markirenden Geraden) entspricht $q = \pm\infty$ und somit *lineäre* Schwingung. Beim Durchgang durch diese Ebene kehren die Rotationsrichtungen ihre Vorzeichen um, sodass sie auf der einen Seite derselben positiv, auf der anderen Seite negativ sind.

In der That finden sich aus (73) und (75) die unsymmetrischen Formeln

$$(88) \qquad q = \frac{\alpha\cos(2\varphi-\chi)}{\beta\sin 2\varphi} = -\frac{\beta\cos 2\varphi}{\alpha\sin(2\varphi-\chi)},$$

welche bei Anwendung auf die Stellen

$\xi = 0$, $\eta = \pm\beta$, bez. $\alpha = \beta$, $\chi = \mp\frac{1}{2}\pi$ den Wert $q = \mp 1$ ergeben, wobei das obere Zeichen einer negativen oder rechten, das untere einer positiven oder linken Rotation enlspricht.

In Fig. 8 sind neben den gestrichelten Hyperbeln $t = \text{const.}$ die Kreise $q = \text{const.}$ in ausgezogenen Linien eingetragen. Die Gerade $\eta = 0$ gehört beiden Systemen an. Bedenkt man, dass beim Uebergang von dieser Geraden zu den unendlich kleinen Kreisen die lineäre Polarisation sich allmählich in rechts und links circulare umwandelt, so erhält man eine deutliche Vorstellung von den gesamten Polarisationsverhältnissen.

Es mag nochmals daran erinnert werden, dass die beiden *Curven*systeme für *beide* Wellen in gleicher Weise Geltung haben, die eingezeichneten *Pfeile* aber direct nur für die ordinäre Welle (1), bez. für das obere Blatt der Doppelfläche. Für das untere Blatt, welches der extraordinären Welle (2) entspricht, und in welches man durch Ueberschreiten der Geraden $\xi = 0$, $\eta^2 < \beta^2$ gelangt, würden die Pfeile allenthalben gegen die gezeichneten um 90^0 verdreht einzutragen sein.

Nimmt man hinzu, dass die beiden Blätter für ω^2, bez. r, gleichfalls in der Geraden $\xi = 0$, $\eta^2 < \beta^2$, diejenigen für k, bez. p, aber in den Geraden $\xi = 0$, $\eta^2 > \beta^2$ zusammenhängen, so erkennt man, wie das ganze Verhalten einer Welle beim Passiren der Geraden $\xi = 0$, $\eta^2 < \beta^2$ sich stetig ändert. Insbesondere resultirt bei rhombischen Krystallen leicht der bekannte Satz, dass in der Ebene $A_1 A_2$ mit constant bleibender Geschwindigkeit auch die Absorption constant bleibt.

7. *Ausgezeichnete Richtungen.* Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Richtungen $\xi = 0$, $\eta = \pm \beta$ ausserordentlich merkwürdige und sie vor allen übrigen auszeichnende Eigenschaften besitzen. In ihnen wird sowohl die Geschwindigkeit, als auch die nach p. 379 für die Absorption maassgebende Grösse k bei beiden Wellen gleich, und die Schwingungen finden in je zwei gleichsinnig umlaufenen Kreisbahnen statt. Man würde daher eine gewisse Berechtigung haben, jene Richtungen als die *optischen Axen* des absorbirenden Krystalles zu bezeichnen. Da indessen gewisse Bedenken vorliegen, diesen Namen den durch die Formeln (12) definirten Richtungen, die oben als Polarisationsaxen bezeichnet sind, trotz ihrer durch die Absorption modificirten Eigenschaften, zu entziehen, so ist es vielleicht besser, die neuen Axen im Hinblick auf die Thatsache, dass sie die Windungspunkte der Flächen für ω^2 und für k bestimmen, die *Singularitäts-* oder *Windungsaxen* des absorbirenden Krystalles zu nennen.

Was die Lage der den beiden Polarisationsaxen zuzuordnenden Axenpaare im Krystalle angeht, so ist daran zu erinnern, dass ihre Ebenen in folgender Weise erhalten werden (vgl. Fig. 9). Man lege von jeder Polarisationsaxe nach jeder Absorptionsaxe eine Ebene und halbire die entstehenden Winkel J_1, J_2. Heissen die Winkel dieser Halbirungsebenen

mit der Ebene $A_1 A_2$ der Polarisationsaxen (im Sinne der Fig. 9 gerechnet) K_1, K_2, so sind die Ebenen der Windungsaxen bez. um $2K_1 - \frac{1}{2}\pi$ und $2K_2 - \frac{1}{2}\pi$ gegen die Ebene $A_1 A_2$ der Polarisationsaxen geneigt. Die Winkel ϑ_1, ϑ_2 der Windungs- gegen die Polarisationsaxen sind nach p. 379 gegeben durch

$$(89) \qquad \vartheta_h = \frac{([b_{22}] - [b_{11}])_h}{(a_1 - a_3)\sin 2o} = \frac{([b_{22}] - [b_{11}])_h}{2\sqrt{(a_1 - a_2)(a_2 - a_3)}},$$

wobei der Index h an der im Zähler stehenden Klammer darauf hinweist, dass $([b_{22}]) - [b_{11}])$ in der Umgebung der

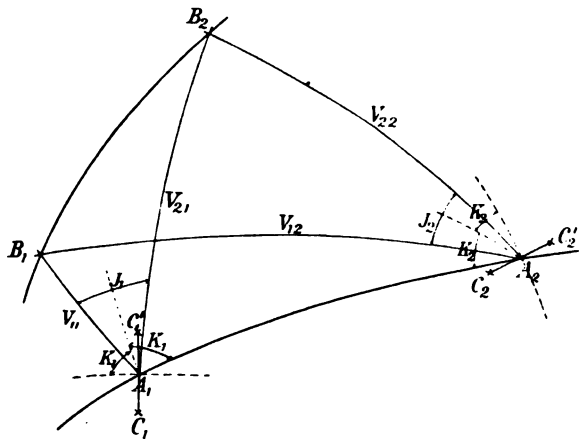


Fig. 9.

beiden Polarisationsaxen *verschiedene* Werte besitzt. In der That folgt aus (18)

$$(90) \qquad [b_{22}] - [b_{11}] = (b_1 - b_3)\sin V_1 \sin V_2,$$

unter den V_h die Winkel der betrachteten Richtungen gegen die Absorptionsaxen verstanden. Wir können daher, indem wir den Winkel zwischen A_h und B_k mit V_{kh} bezeichnen, auch schreiben

$$(91) \qquad \vartheta_h = \frac{(b_1 - b_3)\sin V_{1h} \sin V_{2h}}{2\sqrt{(a_1 - a_3)(a_2 - a_3)}}.$$

In der schematischen Fig. 9 sind die Windungsaxen mit den Buchstaben C_1, C_1', C_2, C_2' versehen.

Die im allgemeinen vorhandene Dissymmetrie in der Lage der vier Windungsaxen mindert sich, wenn der Krystall eine

höhere, als die trikline Symmetrie besitzt, in leicht erkennbarer Weise.

[Von den beiden Windungsaxen eines Paares pflanzt stets die eine positiv, die andere negativ rotirende circulare Schwingungen fort; Analoges gilt von ihrer Umgebung in Bezug auf die dort stattfindenden elliptischen Schwingungen. Ueber die Verteilung der verschiedenen Rotationsrichtungen giebt häufig die Symmetrie unmittelbar Aufschluss. Insbesondere müssen bei rhombischen Krystallen die Octanten zwischen den Symmetrieebenen abwechselnd positive und negative Rotation geben. Auch bei monoklinen Krystallen lassen sich solche Schlüsse ziehen.][1])

Da im allgemeinen $(b_1 - b_3)$ sehr klein ist gegen die Wurzel im Nenner, so sind die Winkel ϑ_h zumeist gleichfalls sehr klein; die Windungsaxen trennen sich für die Beobachtung nicht merklich von den Polarisationsaxen, und ihre optischen Eigenschaften kommen *direct* wenig zur Geltung. Dementsprechend sind die Hyperbeln constanter Lage der Schwingungsellipsen in Fig. 8 von Geraden durch den Punkt A_1 nicht wesentlich verschieden, und die Axenrichtungen bestimmen sich durch nahe dasselbe Gesetz, wie die Richtungen lineärer Polarisation bei durchsichtigen Krystallen. Die Kreise in Fig. 8 gehen alle nahezu durch den Punkt A_1, das Gesetz der Ellipticitäten wird daher einfacher. Auch die Curven constanter Geschwindigkeiten und constanter Absorptionen nehmen specielle Formen an, die von concentrischen Kreisen um den Punkt A_1 und von Geraden durch denselben wenig abweichen. Doch hat man insbesondere bei letzteren Curven zum vollen Verständnis der Vorgänge sich immer des allgemeinen und in Fig. 5 dargestellten Schema zu erinnern. —

Für gewisse im Folgenden auftauchende Fragen wird es sich nützlich erweisen, den Verlauf der Functionen p, r und q speciell in der Umgebung einer Windungsaxe zu untersuchen. Wir setzen dazu

$$(92)\quad \alpha\cos\chi = \xi, \quad -\alpha\sin\chi = \eta = \beta + \eta', \quad \xi^2 + \eta'^2 = \varrho^2$$

und betrachten ξ, η' und ϱ als klein neben β. Dann ergiebt sich aus (53) und (64) bei Beschränkung auf Glieder erster Ordnung

1) Zusatz beim Abdruck.

$$p^2 = \beta(\varrho - \eta'), \quad r^2 = \beta(\varrho + \eta'), \tag{93}$$

ferner aus (70) und (75)

$$\frac{a_{22} - a_{11}}{2\,a_{12}} = \frac{\xi \cos 4\varphi - \eta' \sin 4\varphi + i(\beta + \eta')}{\beta + \xi \sin 4\varphi + \eta'(1 + \cos 4\varphi)}.$$

Damit dies rein imaginär und grösser als Eins sei, muss

$$\sin 4\varphi = -\xi/\varrho, \quad \cos 4\varphi = -\eta'/\varrho \tag{94}$$

sein; es folgt dann nach (73)

$$\frac{a_{22} - a_{11}}{2\,i\,a_{12}} = (1 + \varrho/\beta) = -q \tag{95}$$

und nach (86)

$$\frac{G}{F} = -(1 \mp \sqrt{2\varrho/\beta}). \tag{96}$$

Nun ist $k = \gamma \pm p$, $\omega^2 = a_0 \pm r$; bezeichnet ausserdem ε denjenigen absoluten Wert von G/F, welcher kleiner als Eins ist und der sonach das Verhältnis der kleinen zur grossen Axe der Schwingungsellipse darstellt, so ergiebt sich, falls man $\eta'/\varrho = \cos\sigma$ setzt,

$$\left\{\begin{array}{c} k = \gamma \pm \sqrt{2\beta\varrho}\,\sin\tfrac{1}{2}\sigma, \quad \omega^2 = a_0 \pm \sqrt{2\beta\varrho}\,\cos\tfrac{1}{2}\sigma, \\ \varepsilon = 1 - \sqrt{2\varrho/\beta}. \end{array}\right. \tag{97}$$

Ordnet man noch das obere und das untere Vorzeichen je einer Welle (1) und (2) zu, so folgt

$$\left\{\begin{array}{c} k_1 - k_2 = 2\sqrt{2\beta\varrho}\,\sin\tfrac{1}{2}\sigma, \quad \omega_1^2 - \omega_2^2 = 2\sqrt{2\beta\varrho}\,\cos\tfrac{1}{2}\sigma, \\ 1 - \varepsilon = \sqrt{2\varrho/\beta}; \end{array}\right. \tag{98}$$

die letzten drei Ausdrücke werden also bei der Annäherung an eine Windungsaxe alle von derselben Ordnung in Bezug auf ϱ unendlich klein und das Verhältnis der ersten beiden zur dritten wird auch für keinen speciellen Wert von σ unendlich.

8. *Allgemeine Formeln für den Durchgang ebener Wellen durch eine zu einer Polarisationsaxe normale Platte.* Zum Zweck der Erklärung der Erscheinungen, die eine Platte aus einem pleochroitischen Krystall, normal zu einer Polarisationsaxe geschnitten, beim Hindurchblicken mit oder ohne Polarisationsinstrumente zeigt, betrachten wir in der bekannten Weise die Platte als Stück einer Kugelschale, in deren Centrum sich das Auge des Beobachters befindet und auf die von aussen her Licht normal auffällt. Hier durchsetzen alle Strahlen die

Platte *normal*, welche Abweichung von der Wirklichkeit die Theorie ausserordentlich vereinfacht und die Resultate kaum merklich beeinflusst, so lange es sich um der Polarisationsaxe in der oben eingeführten Weise *benachbarte* Richtungen handelt.

Nach dem Inhalt der vorstehenden allgemeinen Entwickelungen pflanzen sich in jeder Richtung eines pleochroitischen Krystalles zwei *elliptisch* polarisirte Wellen (1) und (2) mit gekreuzter Lage der Schwingungsellipsen fort; über das Gesetz, welches die Axenverhältnisse befolgen, wollen wir aus einem bestimmten Grunde zunächst noch keinerlei Annahmen machen.

Benutzen wir ein XY-Coordinatensystem, dessen X-Axe mit der grossen Axe der Schwingungsellipse (1) zusammenfällt, und verstehen unter ε_1 und ε_2 zwei echte Brüche, so sind die reellen Schwingungscomponenten innerhalb der Platte oder Kugelschale in der Form anzusetzen

$$(99)\qquad \begin{cases} u = c_1 e^{-k_1 \zeta_1} \cos T_1 - c_2 \varepsilon_2 e^{-k_2 \zeta_2} \sin T_2, \\ v = c_1 \varepsilon_1 e^{-k_1 \zeta_1} \sin T_1 + c_2 e^{-k_2 \zeta_2} \cos T_2, \end{cases}$$

wobei

$$(100)\qquad T_h = 2\pi (t/\tau - z/\lambda_h) + \delta_h, \quad \zeta_h = \pi z/\tau \omega_h^2$$

ist und die übrigen Bezeichnungen einer Erklärung nicht bedürfen.

Ist das einfallende Licht lineär polarisirt nach einer Richtung P_0 (vgl. Fig. 10), welche den (im positiven Drehungssinn gerechneten) Winkel ϑ gegen die X-Axe einschliesst, und mit der Amplitude c_0, so muss bei Vernachlässigung der Reflexion beim Eintritt in die Platte gelten:

$$(101)\qquad \begin{cases} c_0 \cos\vartheta = c_1 (1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2) \cos\delta_1 = \frac{c_2}{\varepsilon_1} (1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2) \sin\delta_2, \\ c_0 \sin\vartheta = -\frac{c_1}{\varepsilon_2} (1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2) \sin\delta_1 = c_2 (1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2) \cos\delta_2. \end{cases}$$

Hieraus folgt

$$(102)\qquad c_1^2 = \frac{c_0^2 (\cos^2\vartheta + \varepsilon_2^2 \sin^2\vartheta)}{(1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2)^2}, \quad c_2^2 = \frac{c_0^2 (\sin^2\vartheta + \varepsilon_1^2 \cos^2\vartheta)}{(1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2)^2},$$

und

$$(103)\qquad \begin{cases} c_1 c_2 \cos(\delta_2 - \delta_1) = \frac{c_0^2 \sin\vartheta \cos\vartheta}{(1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2)}, \\ c_1 c_2 \sin(\delta_2 - \delta_1) = \frac{c_0^2 (\varepsilon_1 \cos^2\vartheta + \varepsilon_2 \sin^2\vartheta)}{(1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2)^2}. \end{cases}$$

An diesen Formeln fällt auf, dass sie für die Amplituden c_1 und c_2 Ausdrücke liefern, die unendlich werden, wenn $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \pm 1$ ist, — ein Fall, der bei absorbirenden Krystallen in den Windungsaxen eintritt. Die auf Grund der vorstehenden Formeln weiterhin abgeleiteten Ausdrücke für der Beobachtung zugängliche Intensitätswerte nehmen infolge hiervon in den Windungsaxen die Form $0/0$ an, lassen sich aber mit Hülfe der Formeln (98) berechnen und erweisen sich als *endlich*; freilich scheinen sie unter Umständen *unbestimmt*, nämlich von der Richtung abhängig zu werden, in der man die Windungsaxe erreicht. [Die genaue Untersuchung des Vorganges[1]) unter Rücksicht auf die an den Grenzflächen reflectirten Wellen zeigt, dass das Auftreten der unendlichen Teilamplituden nicht eine Folge der gemachten Vernachlässigungen ist, sondern sich auch bei strenger Behandlung ergiebt. Dabei findet sich die in dem Krystall fortgepflanzte Gesamtschwingung unter allen Umständen *endlich*, auch erweist sich die anscheinende Unbestimmtheit auflösbar und das System der strengen Formeln im übrigen qualitativ mit dem oben erhaltenen übereinstimmend. Da aber die strengen Formeln noch viel umständlicher sind, als die unten zu entwickelnden gleichfalls complicirten angenäherten, und da es sich um Beobachtungen von einer solchen Schärfe, dass der Einfluss der Verluste durch Reflexion merklich wäre, gar nicht handelt, so kann unbedenklich mit den Näherungsformeln gerechnet werden.]

Vernachlässigt man den Verlust durch Reflexion auch beim Austritt aus der Platte von der Dicke l und setzt man eine Beobachtung ohne zweiten Polarisator voraus, so findet sich die wahrzunehmende Intensität proportional mit

$$(104)\quad \begin{cases} c^2 = c_1^2 e_1^2 (1 + \varepsilon_1^2) + c_2^2 e_2^2 (1 + \varepsilon_2^2) \\ \qquad\qquad + 2 c_1 c_2 e_1 e_2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \sin (\Delta_2 - \Delta_1), \end{cases}$$

wobei gesetzt ist

$$(105)\qquad e^{-k_h \pi l/\tau \omega_h^2} = e_h, \quad 2\pi l/\lambda_h - \delta_h = \Delta_h.$$

---

1) W. Voigt, Gött. Nachr. von 1902, p. 269. Der oben in eckige Klammern geschlossene Passus ist beim Abdruck wesentlich geändert worden.

Durch Einführung der Ausdrücke (102) und (103) erhält man hieraus

$$(106)\quad \begin{cases} c^2 = \frac{c_0^2}{(1-\varepsilon_1\varepsilon_2)^2}\,[e_1^2(1+\varepsilon_1^2)(\cos^2\vartheta + \varepsilon_2^2\sin^2\vartheta) \\ \qquad\qquad + e_2^2(1+\varepsilon_2^2)(\sin^2\vartheta + \varepsilon_1^2\cos^2\vartheta) \\ \quad + 2e_1e_2(\varepsilon_1+\varepsilon_2)\big((1-\varepsilon_1\varepsilon_2)\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\Delta \\ \qquad\qquad - (\varepsilon_1\cos^2\vartheta + \varepsilon_2\sin^2\vartheta)\cos\Delta\big]\,, \end{cases}$$

wobei

$$(107)\quad \Delta = 2\pi l(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)$$

ist.

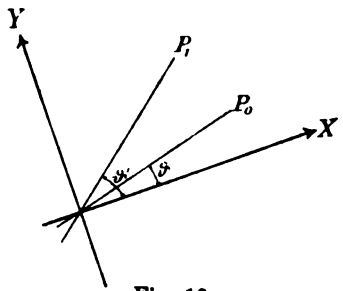


Fig. 10.

Wird dagegen die aus der Platte austretende Welle mit einem Analysator aufgefangen, dessen Polarisationsebene P_1 mit der X-Axe den Winkel ϑ' einschliesst (vgl. Fig. 10), so wird die beobachtbare Intensität proportional mit

$$\begin{aligned} c'^2 = {} & c_1^2e_1^2(\cos^2\vartheta' + \varepsilon_1^2\sin^2\vartheta') + c_2^2e_2^2(\sin^2\vartheta' + \varepsilon_2^2\cos^2\vartheta') \\ & + c_1c_2e_1e_2(1-\varepsilon_1\varepsilon_2)\sin 2\vartheta'\cos(\Delta_2-\Delta_1) \\ & + 2c_1c_2e_1e_2(\varepsilon_1\sin^2\vartheta' + \varepsilon_2\cos^2\vartheta')\sin(\Delta_2-\Delta_1), \end{aligned}$$

was bei Rücksicht auf (102) und (103) übergeht in

$$(108)\quad \begin{cases} c'^2 = \frac{c_0^2}{(1-\varepsilon_1\varepsilon_2)^2}\,\{e_1^2(\cos^2\vartheta + \varepsilon_2^2\sin^2\vartheta)(\cos^2\vartheta' + \varepsilon_1^2\sin^2\vartheta') \\ \qquad\qquad + e_2^2(\sin^2\vartheta + \varepsilon_1^2\cos^2\vartheta)(\sin^2\vartheta' + \varepsilon_2^2\cos^2\vartheta') \\ \quad + [\tfrac{1}{2}(1-\varepsilon_1\varepsilon_2)^2\sin 2\vartheta\sin 2\vartheta' \\ \qquad\qquad - 2(\varepsilon_1\cos^2\vartheta + \varepsilon_2\sin^2\vartheta)(\varepsilon_1\sin^2\vartheta' + \varepsilon_2\cos^2\vartheta')]\,e_1e_2\cos\Delta \\ \quad + [(\varepsilon_1\cos^2\vartheta + \varepsilon_2\sin^2\vartheta)\sin 2\vartheta' \\ \qquad\qquad + (\varepsilon_1\sin^2\vartheta' + \varepsilon_2\cos^2\vartheta')\sin 2\vartheta](1-\varepsilon_1\varepsilon_2)\,e_1e_2\sin\Delta\}. \end{cases}$$

Ist das einfallende Licht natürliches, so folgen die bezüglichen Intensitäten aus (106) und (108) durch den doppelten Mittelwert für alle mögliche Werte ϑ, wodurch man erhält

$$(109)\quad \begin{cases} c_n^2 = \frac{c_0^2}{(1-\varepsilon_1\varepsilon_2)^2}\,[(1+\varepsilon_1^2)(1+\varepsilon_2^2)(e_1^2+e_2^2) \\ \qquad\qquad - 2(\varepsilon_1+\varepsilon_2)^2 e_1 e_2 \cos\Delta], \end{cases}$$

und

$$(110)\quad \begin{cases} c_n'^2 = \frac{c_0^2}{(1-\varepsilon_1\varepsilon_2)^2}\,[e_1^2(1+\varepsilon_2^2)(\cos^2\vartheta' + \varepsilon_1^2\sin^2\vartheta') \\ \qquad + e_2^2(1+\varepsilon_1^2)(\sin^2\vartheta' + \varepsilon_2^2\cos^2\vartheta') \\ \quad + 2e_1e_2(\varepsilon_1+\varepsilon_2)\big((1-\varepsilon_1\varepsilon_2)\sin\vartheta'\cos\vartheta'\sin\Delta \\ \qquad\qquad - (\varepsilon_1\sin^2\vartheta' + \varepsilon_2\cos^2\vartheta')\cos\Delta\big)]. \end{cases}$$

Die letzte Gleichung kommt mit (106) in allem Wesentlichen überein, woraus eine weitgehende Uebereinstimmung zwischen den Erscheinungen folgt, die sich bei *vor* und bei *hinter* die Platte geschaltetem Polarisator ergeben.

Die definitiven Formeln (106) bis (110), über deren Berechnung für die Richtungen der Windungsaxen oben gesprochen ist, sind ausserordentlich complicirt. Eine ganz erhebliche Vereinfachung entsteht, wenn man sich rücksichtlich der von den Ellipticitäten ε_1 und ε_2 abhängigen Glieder auf die erste Ordnung beschränkt. ε_1 und ε_2 nehmen mit wachsender Entfernung von den Polarisationsaxen sehr schnell ab, und wir werden somit in mässigen Abständen angenähert gültige Formeln erhalten (welche nebenbei von allen oben erwähnten Schwierigkeiten frei sind), falls wir die quadratischen und die höheren Glieder vernachlässigen. Dies soll im allgemeinen weiterhin geschehen; bei einigen speciellen Fragen wird indessen auf die vollständigen Formeln zurückzugreifen sein.

Die angenäherten Formeln lauten folgendermaassen:

$$(111)\quad c_n^2 = c_0^2(e_1^2+e_2^2),$$

$$(112)\quad \begin{cases} c^2 = c_0^2[e_1^2\cos^2\vartheta + e_2^2\sin^2\vartheta + e_1e_2(\varepsilon_1+\varepsilon_2)\sin 2\vartheta\sin\Delta], \\ c_n'^2 = c_0^2[e_1^2\cos^2\vartheta' + e_2^2\sin^2\vartheta' + e_1e_2(\varepsilon_1+\varepsilon_2)\sin 2\vartheta'\sin\Delta], \end{cases}$$

$$(113)\quad \begin{cases} c'^2 = c_0^2[e_1^2\cos^2\vartheta\cos^2\vartheta' + e_2^2\sin^2\vartheta\sin^2\vartheta' \\ \qquad\qquad + \tfrac{1}{2}e_1e_2\sin 2\vartheta\sin 2\vartheta'\cos\Delta \\ \quad + \big((\varepsilon_1\cos^2\vartheta + \varepsilon_2\sin^2\vartheta)\sin 2\vartheta' \\ \qquad\qquad + (\varepsilon_1\sin^2\vartheta' + \varepsilon_2\cos^2\vartheta')\sin 2\vartheta\big)e_1e_2\sin\Delta]. \end{cases}$$

Es sei daran erinnert, dass die Grösse

$$\Delta = 2\pi l(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1),$$

für die in Annäherung

$$\Delta = \pi l(\omega_1^2 - \omega_2^2)/\tau\,\omega_m^3$$

geschrieben werden kann, wenn ω_m einen Mittelwert aus ω_1 und ω_2 bezeichnet, nach p. 383 in der Strecke $\xi = 0$, $\eta^2 < \beta^2$ verschwindet und von ihr ausgehend nach allen Seiten hin anwächst.

9. *Einfluss der Ellipticität der Schwingungen auf die Erscheinungen.* Die von den Ellipticitäten ε_h *lineär* abhängenden Glieder spielen in den verschiedenen Formeln und demgemäss bei den verschiedenen Erscheinungen eine sehr verschiedene Rolle. In (111) treten sie gar nicht auf, in (113) verbinden sie sich additiv einem nach Annahme beträchtlich grösseren Glied, das in ähnlicher Weise von dem Argument Δ periodisch abhängt; bei der Beobachtung ohne jedes Polarisationsinstrument, sowie bei derjenigen mit Polarisator *und* Analysator kommt also die Ellipticität der Schwingungen nicht in merklicher Weise zur Geltung.

Dagegen zeigen die angenäherten Formeln (112) ebenso, wie die strengen (106) und (110), die Periodicität der Intensität mit dem Argument Δ *ausschliesslich* in einem mit $(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$ proportionalen Glied; die Beobachtung mit Polarisator oder Analysator *allein* giebt also bei Anwendung convergirenden Lichtes in der Umgebung einer optischen oder Polarisationsaxe nur dann abwechselnd helle und dunkle Ringe, wenn $(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$ von Null verschieden ist.

Die Fortpflanzung zweier elliptisch polarisirter Wellen, die für bestimmte Axen zu circularen werden, findet sich in der Natur in zwei verschiedenen Weisen vor; bei den natürlich-activen durchsichtigen Krystallen und bei allen magnetisch-activen Körpern sind die Ellipsen ähnlich bei *entgegengesetzter* Umlaufsrichtung: hier ist $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0$, und die Ringe um die Axen verschwinden; bei absorbirenden Krystallen sind dagegen nach der Theorie gemäss (84) die Ellipsen ähnlich bei *gleicher* Rotationsrichtung: hier ist $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$, also $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 2\varepsilon$, und es müssen bei geeigneten Werten von ε Ringe um die Polarisationsaxen sichtbar werden.

Diese Ringe sind nun bei Beobachtungen mit Analysator oder mit Polarisator *allein* in vielen Fällen sehr deutlich und wahrscheinlich schon mehrfach wahrgenommen worden; *ihr Auftreten ist nach dem Gesagten ein ganz directer Beweis für die Existenz der von der Theorie geforderten gleichsinnig rotirenden elliptischen Wellen und demgemäss theoretisch wichtig.*

Die hin und wieder *ohne irgend einen Polarisator* beobachteten Ringe werden durch die angenäherte Formel (111) nicht erklärt, sie beruhen also entweder auf einer teilweisen Polarisation der Lichtquelle (z. B. des Himmelslichtes) oder sind eine Erscheinung höherer Ordnung. *In der That liefert die strenge Formel (109) für den hier vorliegenden Fall nicht verschwindender* $(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$ *ein mit* Δ *periodisches Glied von demselben Charakter, wie es die Gleichungen (112) enthalten.* —

Dass die vorstehend (wohl zum ersten Male) gegebene Erklärung der idiophanen Ringe der Wahrheit entspricht, ergiebt sich sehr überzeugend aus dem Verlauf der Erscheinung bei geänderten Umständen.

Aus der ersten Formel (112) folgt für $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$

$$(114) \quad c^2 = c_0^2 [e_1^2 \cos^2 \vartheta + e_2^2 \sin^2 \vartheta + 2 \varepsilon e_1 e_2 \sin 2\vartheta \sin \Delta];$$

die Ringe sind also am intensivsten, wenn $\varepsilon \sin 2\vartheta$ am grössten, sie sind unmerklich, wenn $\varepsilon \sin 2\vartheta$ gleich Null ist.

ϑ ist der Winkel der einfallenden Polarisationsrichtung mit der X-Axe, die wir in die *grosse* Axe der Welle (1) gelegt haben und die mit der Wellennormalen ihre Lage ändert. Das Gesetz dieser Lagenänderung ist oben ausführlich discutirt und in Fig. 8 durch das System punktirter Hyperbeln dargestellt worden. Nach der Bemerkung am Schluss von § 6 unterscheiden sich diese Hyperbeln in den hier beobachteten Bereichen nicht merklich von geraden Linien durch die Spur A_1 der Polarisationsaxe, und die grosse Ellipsenaxe für die ordinäre Welle (1) fällt merklich in die Richtung P, die den Winkel I zwischen α und der Richtung $A_2 \longrightarrow A_1$ halbirt. Es gilt somit, wenn man den Winkel zwischen $A_1 \longrightarrow A_2$ und der einfallenden Polarisationsebene P_0 mit II bezeichnet,

$$(115) \quad 2\vartheta = 2II - I,$$

während nach der Construction auf p. 380 gilt

$$(116) \quad I = 2K - \chi,$$

unter K den Winkel verstanden, den die Richtung Q, d. h. die Richtung der linearen Polarisation der (ordinären) Welle (1) in der Polarisationsaxe A_1 mit $A_1 \longrightarrow A_2$ einschliesst. Es mag daran erinnert werden, dass die beiden lineär und normal zu einander polarisirten Wellen, die sich parallel einer Polari-

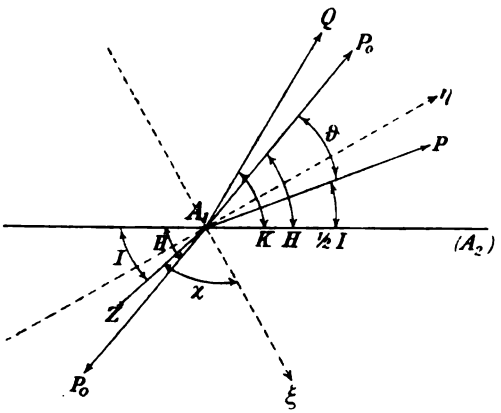


Fig. 11.

sationsaxe fortpflanzen, im allgemeinen *verschieden* stark absorbirt werden, und dass daher die Lage der einfallenden Polarisationsebene P_0 parallel oder normal zu Q für die Beobachtung durch die grösste und die kleinste Intensität des Lichtes in der Axenrichtung charakterisirt ist.

Was den Verlauf von ε angeht, so folgt aus (82) für gegen α kleines β in zweiter Annäherung

$$\frac{1}{q} = + \frac{\beta \sin \chi}{\alpha} \tag{117}$$

und aus (86) ergiebt sich in gleicher Genauigkeit

$$\varepsilon = + \frac{\beta'}{2\alpha} \sin \chi . \tag{118}$$

Hiernach hat das mit ε proportionale Glied in (114) den Factor

$$F = \sin \chi \sin (2(H-K) + \chi) = \sin (2K - I) \sin (2H - I), \tag{119}$$

welcher seine absolut grössten Werte $-\sin^2(K-H)$ und $+\cos^2(K-H)$ für $K+H-I=0$ und $=\pm\frac{1}{2}\pi$ besitzt, dagegen für $2K-I$ oder $2H-I=0$ oder $=\pi$ verschwindet. Die Maximalwerte werden selbst wieder am grössten, wenn

$K - H$ entweder 0 und π oder $\pm \frac{1}{2}\pi$ wird; hier fallen dann auch die genannten Nullstellen zusammen und die Erscheinung wird am deutlichsten.

Beschränken wir uns demgemäss auf diese Fälle, d. h. auf

$$K = H \quad \text{und} \quad K = H \pm \tfrac{1}{2}\pi,$$

oder

$$P_0 \,//\, Q \quad \text{und} \quad P_0 \perp Q,$$

so entsprechen ihnen, für denselben Winkel

$$I = 2K \pm \tfrac{1}{2}\pi$$

die absolut grössten Werte des Factors (119)

$$F = +1 \quad \text{und} \quad F = -1.$$

Wir werden weiter unten aus den obigen Formeln ableiten, dass bei der Beobachtung *ohne* jeden Polarisator, wie mit nur *einem* Polarisator Absorptionsbüschel auftreten, deren grösste Tiefe auf der η-Axe, d. h. bei $\chi = \pm \frac{1}{2}\pi$ oder $I = 2K \pm \frac{1}{2}\pi$ liegt. Es ergiebt sich somit der allgemeine Satz: *die idiophanen Ringe sind am deutlichsten, wenn die einfallende Polarisationsebene einer der beiden in der Polarisationsaxe stattfindenden Polarisationsrichtungen parallel ist, und treten dann in den Absorptionsbüscheln auf, fehlen aber in der dazu normalen Richtung.*

Was die Gestalt und Lage der Interferenzringe angeht, so finden sich die hellen und die dunklen Zonen dort, wo

$$\varepsilon \sin 2\vartheta \sin 2\pi l(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)$$

seinen grössten oder kleinsten Wert annimmt. Für den letzten Factor werden die Maxima und Minima bestimmt durch

$$(120)\quad l(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1) = \frac{l(\omega_1^2 - \omega_2^2)}{2\tau\omega_m^2} = \frac{4h+1}{4} \quad \text{oder} \quad = \frac{4h-1}{4},$$

wobei unter ω_m eine mittlere Geschwindigkeit, unter h eine ganze Zahl verstanden ist. Durch diese Formeln sind die confocalen Ellipsen $r = \text{const.}$ gegeben, die in allen bekannten Fällen von Kreisen nur sehr wenig abweichen. Indessen werden die Intensitätscurven gegenüber der Bedingung (120) etwas nach der Polarisationsaxe hin gerückt sein, weil der Factor ε mit wachsendem Abstand von der Polarisationsaxe nach (118) schnell abnimmt. Da der Factor $\varepsilon \sin 2\vartheta$ in den oben betrachteten speciellen Fällen $P_0 \,//\, Q$ und $P_0 \perp Q$ entgegengesetztes

Vorzeichen hat, so sind in denselben die Maxima und die Minima ausgetauscht.

Die strengen Formeln geben die Ringe infolge der Ellipticität etwas deformirt; doch mag auf diesen Punkt hier nicht weiter eingegangen werden.

Zieht man die Formel (113) heran, welche die Erscheinungen darstellt, die bei gleichzeitiger Anwendung von Polarisator und Analysator wahrnehmbar sind, und welche für gekreuzte Polarisationsebenen ($\vartheta' = \frac{1}{2}\pi - \vartheta$) bei Beseitigung des in ε multiplicirten kleinen Gliedes lautet

$$(121)\quad c'^2 = c_0^2 \sin^2\vartheta\cos^2\vartheta\,(e_1^2 + e_2^2 - 2\,e_1 e_2 \cos 2\pi l(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)),$$

so erkennt man, dass dieselbe Minima der Intensität ergiebt für $l(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1) = h$. Da nun für $P_0 \perp Q$ die Minima von c^2 nach dem obigen eintreten, wenn derselbe Ausdruck etwas kleiner ist, als $h + \frac{1}{2}$, so müssen die Ringe in den beiden hier einander gegenüber gestellten Fällen nahezu übereinstimmen. —

Die Beobachtungen, zu denen ich die Mittel der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften verdanke, haben alle diese Resultate und somit auch die Richtigkeit der hier gegebenen Erklärung der idiophanen Ringe bestätigt. Die schönen Platten von Andalusit, Epidot und Axinit, die mir das optische Institut Dr. W. Steeg und Reuter geliefert hat, zeigen bei alleiniger Anwendung von Polarisator *oder* Analysator sämtlich die Ringe sehr deutlich; ganz besonders, wenn der sie durchziehende, weiter unten zu besprechende Streifen *dunkel* ist. Beim Hindurchblicken ohne irgend einen Polarisator fallen die Ringe gelegentlich immer noch recht auf, wenn die Lichtquelle der helle Himmel ist; kaum merklich sind sie, wie nach p. 400 zu erwarten, wenn eine vollkommen unpolarisirte Lichtquelle benutzt wird.

10. *Einfluss der Absorption auf die Erscheinungen.* Was die Rolle der Absorption bei den beobachtbaren Vorgängen angeht, so wird die Discussion am bequemsten, wenn man, was sich in Wirklichkeit durch angemessene Dicke l der Platte stets erreichen lässt, *die Exponenten von e_1 und e_2 als kleine Grössen ansehen darf*. Man kann dann setzen

$$(122)\qquad e_h^2 = e^{-2k_h L_h} = 1 - 2\,k_h L_h + 2\,k_h^2 L_h^2 \mp \ldots,$$

wobei in der Nähe der Polarisationsaxe L_1 und L_2 nur sehr wenig verschieden sind und mit $L = \pi l/\tau \omega_m^2$ vertauscht werden dürfen.

Ferner ist nach (50)

$$k_1 = \gamma + p, \quad k_2 = \gamma - p, \tag{123}$$

und p darin durch (53) gegeben; wir bemerken uns, dass $p \gtrless 0$ zu rechnen ist, je nachdem $\xi \gtrless 0$ ist.

Die angenäherte Formel (111) nimmt hiernach die Gestalt an

$$c^2 = 2c_0^2(1 - 2L[\gamma - L(\gamma^2 + p^2)]) = 2c_0^2(\Pi + 2L^2p^2), \tag{124}$$

wobei Π im Umkreis einer Polarisationsaxe merklich constant ist.

Hieraus würde folgen, dass die ohne irgend eine polarisirende Vorrichtung durch eine zu A_1 nahe normale Platte beobachtbare Intensität auf den Hyperbeln von der Gleichung (57) constant ist und ihr Minimum auf den Geraden $\xi = 0$, $\eta^2 > \beta$ besitzt, wo p verschwindet. Dass die Axe der hierdurch bestimmten, von Brewster 1818 entdeckten Absorptionsbüschel keineswegs, wie man ehemals annahm, stets normal zu der Ebene der Polarisatiosaxen steht, habe ich schon früher hervorgehoben.[1])

Bei grosser Annäherung an die Polarisationsaxe kommen die in (111) vernachlässigten Glieder zur Geltung, und ist demgemäss auf die strenge Formel (109) zurückzugreifen. Wie schon benutzt, ist Δ in der Geraden $\xi = 0$, $\eta^2 < \beta^2$ gleich Null und nimmt mit wachsendem Abstand zu. Daraus folgt, dass die Intensität innerhalb des Bereiches $0 < \Delta < 2\pi$ durch Formel (109) nicht unbeträchtlich grösser gegeben wird, als durch (111), und dass demgemäss die Absorptionsbüschel in der Nähe der Polarisationsaxe weniger intensiv sind und durch ein breiteres Lichtband geschieden werden, als nach der angenäherten Formel (111) stattfinden würde. Bei einiger Aufmerksamkeit kann man dies bei der Beobachtung in der That erkennen. Zugleich nimmt man meist in den Büscheln zwei den inneren Rändern nahe dunklere Stellen wahr: die ersten Minima der Interferenzringe, über die p. 400 gesprochen ist

1) W. Voigt, Gött. Nachr. p. 17. 1896; Wied. Ann. 60. p. 560. 1897.

und die als von ε^2 abhängig nur in grosser Nähe der optischen Axe sichtbar sind.

In grösserer Entfernung von der Polarisationsaxe dürfen bei nicht zu schwacher Doppelbrechung in (122) L_1 und L_2 nicht einander gleichgesetzt werden. Daraus resultiren andere Abweichungen von der Gleichung (124), auf die, als unbedeutender, hier nicht eingegangen werden soll. —

Die erste Formel (112) gewinnt unter den in (122) ausgedrückten Voraussetzungen die Gestalt

$$(125)\quad \begin{cases} c^2 = c_0^2\big[(1-2L(\gamma - L(\gamma^2+p^2)) - 2Lp(1-2L\gamma)\cos 2\vartheta \\ \qquad\qquad + 2\varepsilon(1-2L\gamma(1-L\gamma))\sin \Delta\big]. \end{cases}$$

Sie zerfällt in drei Glieder, von denen das erste die soeben besprochenen Absorptionsbüschel, das dritte die oben behandelten Ringe ergiebt. *Neues* spricht das zweite Glied aus, das, als in Bezug auf p *lineär*, sehr wesentlich ist. Da nach (115) in mässigen Abständen von der Polarisationsaxe $2\vartheta = 2H - I$ ist, so gilt für das betreffende Glied

$$(126)\quad -2c_0^2 Lp(1-2L\gamma)\cos 2\vartheta = -pR\cos(2H-I),$$

unter R eine in dem betrachteten Bereich constante positive Grösse verstanden.

p besitzt seinen absolut grössten Wert β in der ξ-Axe, d. h. für $I = 2K$ und $I = 2K + \pi$, $\cos(2H - I)$ dagegen in den Geraden $I = 2H$ und $I = 2H + \pi$. Grösste Helligkeit oder grösste Dunkelheit wird eintreten, wenn für beide Factoren *gleichzeitig* Maxima stattfinden, d. h. wenn $2H$ entweder gleich $2K$ oder gleich $2K \pm \pi$ ist. Wir wollen diese Fälle allein betrachten.

Ist $H = K$, d. h. ist die einfallende Polarisationsrichtung der festen Richtung Q parallel, so nimmt $p\cos(2H - I)$ auf der ξ-Axe allenthalben den Wert $+\beta$, dazu normal den Wert Null an. Hier wird also das Ringsystem, dass man bei Beobachtung mit nur *einem* Polarisator wahrnimmt, von einem *dunkeln* Streifen durchzogen sein, der der ξ-Axe parallel liegt.

Ist dagegen $H = K \pm \frac{1}{2}\pi$, d. h. ist die einfallende Polarisationsrichtung zu der festen Richtung Q normal, so nimmt $p\cos(2H - I)$ auf der ξ-Axe den Wert $-\beta$, dazu normal den

Wert Null an. Hier wird das Ringsystem von einem *hellen* Streifen durchzogen sein.

Beide Streifen gehen durch die Polarisationsaxe A_1, d. h. das Centrum des Ringsystems hindurch. Denn obwohl im allgemeinen die Beziehung $2\vartheta = 2II - I$ in der Nähe von A_1 ihre Gültigkeit verliert, so behält sie dieselbe nach p. 390 doch auf der ξ-Axe bis an den Punkt A_1 hin. Die obigen Ueberlegungen gelten somit für alle Stellen dieser Axe. —

Die vorstehend besprochenen und leicht beobachtbaren Erscheinungen besitzen bei den verschiedenen Krystallen bemerkenswert verschiedenen Charakter, gemäss der Lage der Fundamentalrichtung Q gegen die Ebene der Polarisationsaxen $A_1 A_2$.

Es ist hier der Ort, näher auf *die verschiedenen Typen zweiaxiger pleochroitischer Krystalle* einzugehen, auf die bereits p. 371 kurz hingewiesen worden ist.

Bei *rhombischen* Krystallen können die Tensoren b_h auf *sechs* verschiedene Weisen den Tensoren a_h parallel werden, wodurch sich *acht* verschiedene Möglichkeiten der Lage der Absorptionsaxen und (da die Richtungen $K = +\frac{1}{2}\pi$ und $= -\frac{1}{2}\pi$, sowie $K = 0$ und $= \pi$ hier einander gleichwertig sind) *zwei* der Lage von Q ergeben.

Fällt b_1, b_2, b_3 in a_1, a_2, a_3, so liegen die B_h in der Ebene von $a_1 a_3$. Schliessen die B_h die A_h ein (wobei das p. 370 über die positiven Seiten der A_h und B_h Gesagte zu beachten ist), so ist in der Nähe von A_1 die Richtung Q normal zu $A_1 A_2$, also der Winkel $K = \frac{1}{2}\pi$; liegen die B_h zwischen den A_h, so ist $K = 0$.

Fällt b_3, b_2, b_1 in a_1, a_2, a_3, so liegen die B_h gleichfalls in der Ebene $a_1 a_3$ und in der Nähe von A_1 ist $K = \frac{1}{2}\pi$, wenn A_1 zwischen den B_h liegt, $K = 0$, wenn ausserhalb.

Fällt b_2, b_1, b_3 oder b_2, b_3, b_1 in a_1, a_2, a_3, so liegen die Axen B_h in der Ebene $a_2 a_3$; im ersten Falle ist $K = 0$, im letzten $= \frac{1}{2}\pi$.

Fällt endlich b_1, b_3, b_2 oder b_3, b_1, b_2 in a_1, a_2, a_3, so liegen die B_h in der Ebene $a_1 a_2$; im ersten Falle ist $K = \frac{1}{2}\pi$, im letzten $K = 0$.

Es sind also vier Möglichkeiten für den Wert $K = 0$ und vier für den Wert $K = \frac{1}{2}\pi$ vorhanden. Die beiden hierdurch

gekennzeichneten Typen lassen sich dadurch leicht unterscheiden, dass die Welle, welche, parallel einer Polarisationsaxe fortschreitend, in der Ebene $A_1 A_2$ polarisirt ist, bei dem ersten *stärker*, bei dem letzten *schwächer* absorbirt wird, als die normal zu $A_1 A_2$ polarisirte. *Andalusit*, für den b_3, b_2, b_1 in a_1, a_2, a_3 und A_1 zwischen die B_k fällt, gehört zu dem letzteren Typus; man erhält daher den dunkeln Streifen in der Ebene $A_1 A_2$ liegend dann, wenn die einfallende Polarisationsebene normal zu $A_1 A_2$ steht.

Bei *monoklinen* Krystallen sind *neun* Arten des Zusammenfallens eines der b_1, b_2, b_3 mit einem der a_1, a_2, a_3 möglich.

Ist a_1 die allgemeine physikalische Symmetrieaxe, so kann damit sowohl b_1, als b_2, als b_3 zusammenfallen. In allen diesen Fällen kann K ganz beliebige Werte haben.

Ist a_2 die Symmetrieaxe und fällt b_1 oder b_2 oder b_3 hinein, so ist im ersten und im letzten Falle $K = 0$ und $\pm \frac{1}{2}\pi$, im zweiten $= 0$ oder $= \pm \frac{1}{2}\pi$, je nachdem A_1 ausserhalb oder zwischen den B_k liegt.

Ist endlich a_3 die Symmetrieaxe und fällt mit ihr b_1 oder b_2 oder b_3 zusammen, so können alle möglichen Werte K vorkommen.

Bei Krystallen des monoklinen Systems kommen also zwar einzelne Fälle vor, in denen die Grösse des Winkels K schon aus Symmetrierücksichten sich zu 0 oder $\pm \frac{1}{2}\pi$ bestimmt, im allgemeinen hängt er aber von den dem Krystall individuellen Winkelwerten zwischen den a_k und den b_k ab.

Bei *Epidot* ist bekanntlich $K = 0$, d. h. in der Polarisationsaxe ist die parallel $A_1 A_2$ polarisirte Componente die stärker absorbirte. Demgemäss erhält man den dunkeln parallel $A_1 A_2$ liegenden Streifen dann, wenn die einfallende Polarisationsebene zu $A_1 A_2$ parallel liegt.

Bei *triklinen* Krystallen ist von vornherein keinerlei Gesetzmässigkeit in der relativen Lage von a_1, a_2, a_3 und b_1, b_2, b_3 vorhanden; die Richtung Q weicht irgendwie aus der Ebene $A_1 A_2$ ab und demgemäss auch der oben besprochene, die Ringe durchschneidende dunkle Streifen. Das in meinem Besitz befindliche *Axinit*präparat zeigt diese Abweichungen ausserordentlich deutlich und beweist auch durch die unsymmetrischen farbigen Säume der mit blossem Auge wahrnehmbaren Absorptionsbüschel die niedrige Symmetrie des triklinen Krystalles. —

bestimmte, bisher noch nicht aufgefundene Erscheinungen in der Umgebung der Absorptionsaxen signalisiren.

Dass die Verhältnisse hier aber trotz der analytischen Symmetrie der Formeln physikalisch doch sehr abweichend liegen, ergiebt sich schon aus der verschiedenen physikalischen Bedeutung der beiden symmetrisch auftretenden Variabeln ω^2 und $k = 2\omega^2\varkappa$. Auch ist daran zu erinnern, dass bei dem zu machenden Uebergang k für sich allein schon seine Bedeutung einigermaassen ändert, da es zwar in der Nähe einer Polarisationsaxe (wegen der dort nur unmerklich verschiedenen Geschwindigkeiten der beiden Wellen), nicht aber in anderen Bereichen ein directes Maass der Absorption ergiebt.

Für Richtungen, die so nahe an der Absorptionsaxe B_1 liegen, dass V_1 neben Eins vernachlässigt und V_2 mit $2s - v$ vertauscht werden darf (unter v eine Grösse von der Ordnung von V_1 verstanden), liefern die Formeln (18) analog zu (43)

$$(132)\qquad \begin{cases} [b_{22}] = b_2 + \frac{1}{2}(b_1 - b_3)(V_1 - v)\sin 2s, \\ [b_{11}] = b_2 - \frac{1}{2}(b_1 - b_3)(V_1 + v)\sin 2s, \end{cases}$$

was wir abkürzen in

$$(133)\quad [b_{22}] = b_0 + bV_1, \quad [b_{11}] = b_0 - bV_1, \quad \text{wobei} \quad b_0 = b_2 - bv.$$

Dabei ist b nach (10) stets positiv.

Legt man nun die X-Axe in die Ebene ZQ (vgl. p. 372), so wird $[b_{12}] = 0$, und die erste Gleichung (35) nimmt bei Berücksichtigung von (19) die Form an

$$(134)\quad (b_0 - k)^2 = \big((a_{11}) - \omega^2\big)\big((a_{22}) - \omega^2\big) + b^2V_1^2 = r'^2,$$

wobei r' eine neue Bezeichnung ist; es wird also

$$(135)\qquad k = b_0 \pm r'.$$

Setzt man diesen Wert in die zweite Gleichung (35) ein, so ergiebt dieselbe

$$(136)\quad \begin{cases} (\pm r' + bV_1)\big((a_{11})\sin^2\psi + (a_{22})\cos^2\psi - \omega^2\big) \\ + (\pm r' - bV_1)\big((a_{11})\cos^2\psi + (a_{22})\sin^2\psi - \omega^2\big) = 0, \end{cases}$$

was genau (48) entspricht.

Setzt man also

$$\omega^2 = \tfrac{1}{2}\left((a_{11}) + (a_{22})\right) + p' = \gamma' + p' \tag{137}$$

und führt die Abkürzungen

$$b\nu_1 = \alpha', \quad \tfrac{1}{2}\left((a_{22}) - (a_{11})\right) = \beta', \quad 2\psi = \chi' \tag{138}$$

ein, so erhält man entsprechend zu (52) und (53)

$$p'^4 + p'^2(\alpha'^2 - \beta'^2) = \alpha'^2\beta'^2\cos^2\chi'. \tag{139}$$

also

$$p'^2 = \tfrac{1}{2}\left[\beta'^2 - \alpha'^2 + \sqrt{(\beta'^2 - \alpha'^2)^2 + 4\alpha'^2\beta'^2\cos^2\chi'}\right]. \tag{140}$$

Es ergiebt sich sonach bei der Construction auf einer Kugel vom Radius b für p' dasselbe Gesetz, wie oben für p. Man hat die jetzt innerhalb des betrachteten Bereiches feste Richtung P zu construiren, die p. 372 definirt ist; heisst K' ihr Winkel mit der Geraden $B_1 \longrightarrow B_2$, und schliesst die ξ'-Axe eines $\xi'\eta'$-Systems mit $B_2 \longrightarrow B_1$ den Winkel $2K'$ ein, so ist p' und somit $\omega_1^2 - \omega_2^2$ constant auf einem System von confocalen Hyperbeln mit den Brennpunkten $\xi' = 0$, $\eta' = \pm\beta'$.

Führt man weiter in den Ausdruck (134) für r'^2 den Wert (137) für ω^2 ein, so ergiebt sich

$$r'^2 = p'^2 + \alpha'^2 - \beta'^2, \tag{141}$$

als nach (135) und (140)

$$\begin{cases} k = b_0 \pm \sqrt{p'^2 + \alpha'^2 - \beta'^2}, \\ \quad = b_0 \pm \sqrt{\tfrac{1}{2}\left(\sqrt{(\beta'^2 - \alpha'^2)^2 + 4\alpha'^2\beta'^2\cos^2\chi'} + \alpha'^2 - \beta'^2\right)}. \end{cases} \tag{142}$$

r' ist constant auf confocalen Ellipsen mit den Brennpunkten $\xi' = 0$, $\eta' = \pm\beta'$. Diese Punkte stellen für die beiden zweiwertigen Functionen ω^2 und k die Windungspunkte dar, die Gerade $\xi' = 0$, $\eta'^2 < \beta'^2$ ist für k, die Gerade $\xi' = 0$, $\eta'^2 > \beta'^2$ für ω^2 der Verzweigungsschnitt.

Soweit geht alles dem Früheren vollständig parallel. Ein ganz wesentlicher Unterschied wird aber dadurch bedingt, dass, während bei den bekannten Krystallen β/a eine so kleine Grösse ist, dass die Windungspunkte $\xi = 0$, $\eta = \pm\beta$ auf der Kugel vom Radius a sich zumeist kaum von der Polarisationsaxe sondern, β'/b umgekehrt in Wirklichkeit so gross ist, dass die Windungspunkte $\xi' = 0$, $\eta' = \pm\beta'$ sich auf der Kugel vom Radius b gar nicht construiren lassen. Die Curven $p' = \text{const.}$

und $r' = \text{const.}$ werden hier also in zwei Systeme je zur ξ'- und zur η'-Axe paralleler Geraden degeneriren. Auch die Curven $\omega^2 = \text{const.}$ und $k = \text{const.}$ sind Gerade; die Curven constanter Absorption werden dagegen wegen $\varkappa/\omega = k/2\omega^3$ gekrümmte Form besitzen. ω und $\varkappa/\omega$ werden sich in der Nähe einer Absorptionsaxe aber so langsam ändern, dass es zweifelhaft erscheinen muss, ob die auf dieser Veränderlichkeit beruhenden Interferenz- und Absorptionserscheinungen sich überhaupt beobachten lassen.

Gleicher Weise sind die Ellipticitäten der Schwingungen dort überaus gering und wahrscheinlich einem experimentellen Nachweis unzugänglich.

Göttingen, Anfang Februar 1902.

Anhang.

Eine neue Erscheinung. Wenn auch durch das Auftreten der idiophanen Ringe um die sogenannten optischen Axen die allgemeinen Folgerungen aus der Theorie eine unerwartete und schöne Bestätigung finden, so schien es doch erwünscht, nach einer Erscheinung zu suchen, welche die theoretisch abgeleitete Fortpflanzung *zweier gleichsinnig rotirender elliptischer* Wellen noch einfacher wirksam werden lässt und auch die damit verbundenen merkwürdigen *Symmetrieverhältnisse* der Schwingungen in der Umgebung einer Polarisationsaxe noch directer zur Anschauung bringt. In Bezug auf letzteres mag daran erinnert werden, dass nach der Theorie jede Polarisationsaxe A_h beiderseitig (dicht) eingeschlossen wird von zwei Richtungen (den Windungsaxen C_h und C_h'), in deren jeder sich zwei gleichsinnig rotirende circularpolarisirte Wellen fortpflanzen, die aber für die beiden Windungsaxen entgegengesetzten Rotationssinn besitzen. Bei rhombischen Krystallen, auf die wir in erster Linie exemplificiren wollen, steht die Ebene der Windungsaxen C_h und C_h' normal zu derjenigen der Polarisations- oder optischen Axen A_1, A_2, und die Rotationssinne in den vier Axen C_1, C_1', C_2, C_2' sind derart verteilt, dass die Symmetrie der Krystallklasse gewahrt ist.

Um die Verschiedenheit der beiden Axen C_1 und C_1', bez. C_2 und C_1' und ihrer Bereiche hervortreten zu lassen, muss es genügen, das einfallende Licht *elliptisch*, insbesondere *circular polarisirt* zu wählen und ohne Analysator zu beobachten. Dann wird unzweifelhaft in der Umgebung derjenigen der Axen C_h und C_h', deren eigener Rotationssinn mit demjenigen des einfallenden Lichtes *übereinstimmt*, *mehr* Licht fortgepflanzt werden, als in der Umgebung der Axe mit *entgegengesetztem* Rotationssinn; das letztere Bereich muss verglichen mit dem ersteren *dunkeler* erscheinen.

Wir wollen demgemäss das allgemeine Problem behandeln, dass das einfallende lineärpolarisirte Licht durch einen eingeschalteten Viertelundulationsglimmer in elliptisches verwandelt wird, bevor es auf die Platte aus dem absorbirenden Krystall trifft, und dass das austretende Licht direct in das Auge gelangt.

Es möge, wie früher, unter P_0 die einfallende Polarisationsrichtung, unter P die Richtung der grossen Ellipsenaxe der ordinären Welle im Krystall, unter ϑ der Winkel (P, P_0), verstanden werden. Ferner mögen X_0 und Y_0 die Polarisationsrichtungen in dem Glimmer und Θ den Winkel zwischen P_0 und X_0 bezeichnen. Ist dann $c_0 \cos T_0$ die einfallende Schwingung, sind also

$$U_0 = c_0 \cos\Theta \cos T, \quad V_0 = c_0 \sin\Theta \sin T \tag{143}$$

die aus dem Glimmer austretenden Componenten nach X_0 und Y_0, so fallen auf den Krystall die Schwingungen // und $\perp$ zu P

$$u_0 = U_0 \cos\delta + V_0 \sin\delta, \quad v_0 = -U_0 \sin\delta + V_0 \cos\delta, \tag{144}$$

wobei $\Theta - \vartheta = \delta$ gesetzt ist. Die austretende Intensität aber findet sich bei Vernachlässigung der Intensitätsverluste durch Reflexion nach (96) proportional mit

$$\begin{aligned} c^2 = \frac{c_0^2}{(1-\varepsilon^2)^2}\{ & e_1^2(1+\varepsilon^2)[(\cos^2\delta+\varepsilon^2\sin^2\delta)\cos^2\Theta+(\sin^2\delta+\varepsilon^2\cos^2\delta)\sin^2\Theta] \\ & + e_2^2(1+\varepsilon^2)[(\sin^2\delta+\varepsilon^2\cos^2\delta)\cos^2\Theta+(\cos^2\delta+\varepsilon^2\sin^2\delta)\sin^2\Theta] \\ & - 4e_1 e_2 \varepsilon^2 \cos\Delta \\ & - \varepsilon[(1+\varepsilon^2)(e_1^2+e_2^2-2e_1 e_2\cos\Delta)\sin 2\Theta \\ & + 2e_1 e_2(1-\varepsilon^2)\cos 2\Theta \sin 2\delta \sin\Delta]\}. \end{aligned} \tag{145}$$

Was uns in diesem höchst complicirten Ausdruck vorzüglich interessirt, ist das Auftreten von Gliedern, *die mit dem Winkel Θ und daher mit dem Rotationssinn der einfallenden Welle ihr Vorzeichen umkehren.* Es sind bei Rücksicht auf $\delta = \Theta - \vartheta$ die folgenden

$$(146)\quad \left\{ \begin{aligned} G = \frac{c_0^2 \sin 2\Theta}{2(1-\varepsilon^2)^2} [&(e_1^2 - e_2^2)(1-\varepsilon^4)\sin 2\vartheta \cos 2\Theta \\ &- 2\varepsilon(1+\varepsilon^2)(e_1^2 + e_2^2 - 2e_1 e_2 \cos \Delta) \\ &- 4\varepsilon e_1 e_2 (1-\varepsilon^2)\cos 2\vartheta \cos 2\Theta \sin \Delta], \end{aligned} \right.$$

und wir bemerken, dass eine Umkehr des Vorzeichens von Θ durch eine solche desjenigen von ϑ, und damit von ε, compensirt wird. Die Erscheinung, die sich bei einfallendem elliptisch polarisirten Licht darbietet, ist also *unsymmetrisch in Bezug auf die ξ-Axe,* und die Unsymmetrie kehrt sich um, wenn der Rotationssinn des einfallenden Lichtes umgekehrt wird.

Eine allgemeine Discussion des unübersichtlichen Ausdruckes (146) hat wenig Zweck; es mag nur bemerkt werden, dass er sich für $\Theta = \pm \frac{1}{4}\pi$, also bei einfallendem circular polarisirten Lichte reducirt auf

$$(147)\qquad G = \mp \frac{c_0^2 (1+\varepsilon^2)\varepsilon}{(1-\varepsilon^2)^2} (e_1^2 + e_2^2 - 2e_1 e_2 \cos \Delta),$$

und dass dies auf einem Kreise um eine Polarisationsaxe seinen grössten und seinen kleinsten Wert auf den Radien durch die Windungsaxen annimmt, aber bei wachsender Entfernung allmählich verschwindet. Berücksichtigt man, dass für $\Theta = 0$ oder $= \frac{1}{2}\pi$ das einfallende Licht lineär polarisirt ist, also der p. 402 u. f. ausführlich behandelte Fall eintritt, so kann man sich von der Unsymmetrie der Intensitätsverteilung in der Umgebung einer Polarisationsaxe bei einfallendem elliptisch polarisirten Lichte leicht eine ungefähre Vorstellung bilden. —

Die Anordnung der ersten der angestellten Versuche war die, dass Licht von einem Auerbrenner eine Lösung von Kupferoxydammoniak, einen Nicol und sodann einen für die so erhaltenen blauen Strahlen ausgesuchten und um die Strahlenrichtung drehbaren Viertelundulationsglimmer durchsetzte, ehe es auf die ausgezeichnete Andalusitplatte fiel, die ich zu dieser Beobachtung von Dr. Steeg und Reuter erhalten hatte. Das aus der Platte austretende Licht wurde mit einem auf Un-

endlich eingestellten Fernröhrchen von ca. 4 cm Brennweite aufgefangen und gelangte, ohne einen Analysator zu passiren, ins Auge. Die Polarisationsebene des Nicols lag normal zu der (vertical gestellten) Ebene $A_1 A_2$ der Andalusitplatte.

Fiel eine der Polarisationsebenen des Glimmers mit derjenigen des Nicols zusammen, war $\Theta = 0$, also das einfallende Licht *lineär* polarisirt, so erschien der innerste Ring des idiophanen Systems mit dem denselben schneidenden (verticalen) dunkeln Streifen im Gesichtsfeld. Beim Drehen des Glimmers zog sich der Streifen in zwei Flecken zusammen, die im gleichen Drehungssinne, aber mit doppelter Drehungsgeschwindigkeit, um die Polarisationsaxe wanderten. Der eine dieser Flecken (sagen wir der jetzt *rechts* befindliche) war dabei erheblich grösser, insbesondere radial beiderseits weiter verlängert, und dunkler als der andere. Bei $\Theta = \frac{1}{4}\pi$ (circularer Polarisation des einfallenden Lichtes, sagen wir in *positivem* Sinne) standen beide Flecken in der zur Ebene $A_1 A_2$ normalen Geraden, und ihre Verschiedenheit war am auffälligsten. Bei $\Theta = \frac{1}{2}\pi$ (einfallendes lineär polarisirtes Licht) war wieder die anfängliche Erscheinung vorhanden. Weiterhin wurde der (jetzt *links* befindliche) Flecken wieder grösser und dunkler; bei $\Theta = \frac{3}{4}\pi$ (einfallendes circulares und *negativ* rotirendes Licht) standen die Flecken normal zu $A_1 A_2$ und die Differenz war abermals am deutlichsten. Bei $\Theta = \pi$ erschien das ursprüngliche Bild, und bis $\Theta = 2\pi$ wiederholte sich der ganze Cyklus.

Wie bei Andalusit unter Anwendung von blauem, so liess sich bei Epidot und Axinit unter Anwendung von Na-Licht die Unsymmetrie des idiophanen Bildes vollständig deutlich wahrnehmen; indessen spielt sich hier der ganze Vorgang in einem noch kleineren Bereich um die Polarisationsaxe ab und ist daher nicht so auffallend, wie bei Andalusit.

Die neue Andalusitplatte gestattete übrigens auch eine ausgezeichnete *objective* Darstellung der zuletzt, wie der früher behandelten Erscheinungen. Concentrirte man das Licht einer elektrischen Bogenlampe (am besten ohne farbige Zwischenschicht) mit einer Linse von ca. 15 cm Brennweite auf die Krystallplatte bei vorgeschaltetem Nicol, so erhielt man auf einem ein bis zwei Meter entfernten weissen Schirm sehr deutliche Bilder der Büschel, Ringe und unsymmetrischen Flecken.

Mit dem Fuess'schen Projectionsapparat hergestellt gewannen die Erscheinungen ein überaus prächtiges Aussehen.

[Eine Platte von braunem Glimmer, die ich Hrn. Silv. Thompson und je eine von rotem und von olivfarbigem, die ich der Firma Raffael in Breslau verdanke, zeigen alle Erscheinungen sowohl subjectiv, als objectiv in ausgezeichneter Weise und bieten daneben den Vorteil, dass *beide* Axenbilder beobachtet werden können. Bei Einschaltung eines $\frac{1}{4}\lambda$-Blättchens kann man sehr schön wahrnehmen, wie sich die Dissymmetrien um beide Axen A_1 und A_2 gemäss der Theorie *kreuz*weise entsprechen.][1])

Die beschriebene neue Erscheinung liefert, wie mir scheint, eine erwünschte Vervollständigung der Prüfung der Theorie; bewies das Auftreten der idiophanen Ringe *die Fortpflanzung zweier gleichsinnig rotirender elliptisch polarisirter Wellen* in jeder Richtung, so thut das neue Phänomen die von der Theorie geforderte *Verschiedenheit dieses Rotationssinnes für verschiedene Richtungsbereiche* überzeugend dar.

Göttingen, 20. Februar 1902.

1) Zusatz beim Abdruck.

(Eingegangen 7. Juli 1902.)

6. *Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik; von A. Einstein.*

So gross die Errungenschaften der kinetischen Theorie der Wärme auf dem Gebiete der Gastheorie gewesen sind, so ist doch bis jetzt die Mechanik nicht im stande gewesen, eine hinreichende Grundlage für die allgemeine Wärmetheorie zu liefern, weil es bis jetzt nicht gelungen ist, die Sätze über das Wärmegleichgewicht und den zweiten Hauptsatz unter alleiniger Benutzung der mechanischen Gleichungen und der Wahrscheinlichkeitsrechnung herzuleiten, obwohl Maxwell's und Boltzmann's Theorien diesem Ziele bereits nahe gekommen sind. Zweck der nachfolgenden Betrachtung ist es, diese Lücke auszufüllen. Dabei wird sich gleichzeitig eine Erweiterung des zweiten Hauptsatzes ergeben, welche für die Anwendung der Thermodynamik von Wichtigkeit ist. Ferner wird sich der mathematische Ausdruck für die Entropie vom mechanischen Standpunkt aus ergeben.

§ 1. Mechanisches Bild für ein physikalisches System.

Wir denken uns ein beliebiges physikalisches System darstellbar durch ein mechanisches System, dessen Zustand durch sehr viele Coordinaten $p_1, \ldots p_n$ und die dazu gehörigen Geschwindigkeiten

$$\frac{dp_1}{dt}, \quad \ldots \frac{dp_n}{dt}$$

eindeutig bestimmt sei. Die Energie E derselben bestehe aus zwei Summanden, der potentiellen Energie V und der lebendigen Kraft L. Erstere sei eine Function der Coordinaten allein, letztere eine quadratische Function der

$$\frac{dp_\nu}{dt} = p'_\nu,$$

deren Coefficienten beliebige Function der p sind. Auf die Massen des Systems sollen zweierlei äussere Kräfte wirken.

Die einen seien von einem Potentiale V_a ableitbar und sollen die äusseren Bedingungen (Schwerkraft, Wirkung von festen Wänden ohne thermische Wirkung etc.) darstellen; ihr Potential kann die Zeit explicite enthalten, doch soll seine Ableitung nach derselben sehr klein sein. Die anderen Kräfte seien nicht von einem Potential ableitbar und seien schnell veränderlich. Sie sind als diejenigen Kräfte aufzufassen, welche die Wärmezufuhr bewirken. Wirken solche Kräfte nicht, ist aber V_a explicite von der Zeit abhängig, so haben wir einen adiabatischen Process vor uns.

Wir werden auch statt der Geschwindigkeiten, lineare Functionen derselben, die Momente $q_1, \ldots q_n$ als Zustandsvariable des System einführen, welche durch n Gleichungen von der Form

$$q_\nu = \frac{\partial L}{\partial p'_\nu}$$

definirt sind, wobei L als Function der $p_1, \ldots p_n$ und $p_1', \ldots p_n'$ zu denken ist.

§ 2. Ueber die Verteilung der möglichen Zustände unter N identischen adiabatischen stationären Systemen, bei nahezu gleichem Energieinhalt.

Seien unendlich viele (N) Systeme gleicher Art vorhanden, deren Energieinhalt zwischen den bestimmten sehr wenig verschiedenen Werten $\bar{E}$ und $\bar{E} + \delta E$ continuirlich verteilt sind. Aeussere Kräfte, welche nicht von einem Potential ableitbar sind, sollen nicht vorhanden sein und V_a möge die Zeit nicht explicite enthalten, sodass das System ein conservatives System ist. Wir untersuchen die Zustandsverteilung, von welcher wir voraussetzen, dass sie stationär sei.

Wir machen die Voraussetzung, dass ausser der Energie $E = L + V_a + V_i$ oder einer Function dieser Grösse, für das einzelne System keine Function der Zustandsvariabeln p und q allein vorhanden sei, welche mit der Zeit sich nicht ändert; auch fernerhin seien nur Systeme betrachtet, welche diese Bedingung erfüllen. Unsere Voraussetzung ist gleichbedeutend mit der Annahme, dass die Zustandsverteilung unserer Systeme durch den Wert von E bestimmt sei, und sich aus jeden beliebigen Anfangswerten der Zustandsvariabeln, welche nur

unserer Bedingung für den Wert der Energie Genüge leisten, von selbst herstelle. Existirte nämlich für das System noch eine Bedingung von der Art $\varphi(p_1, \ldots q_n) = \text{const.}$, welche nicht auf die Form $\varphi(E) = \text{const.}$ gebracht werden kann, so wäre offenbar durch geeignete Wahl der Anfangsbedingungen zu erzielen, dass für jedes der N Systeme φ einen beliebigen vorgeschriebenen Wert hätte. Da sich diese Werte aber mit der Zeit nicht ändern, so folgt z. B., dass der Grösse $\sum\varphi$, erstreckt über alle Systeme, bei gegebenem Werte von E, durch geeignete Wahl der Anfangsbedingungen, jeder beliebige Wert erteilt werden könnte. $\sum\varphi$ ist nun andererseits aus der Zustandsverteilung eindeutig berechenbar, sodass anderen Werten von $\sum\varphi$ andere Zustandsverteilungen entsprechen. Man ersieht also, dass die Existenz eines zweiten solchen Integrals φ notwendig zur Folge hat, dass durch E allein die Zustandsverteilung noch nicht bestimmt wäre, sondern dass dieselbe notwendig vom Anfangszustande der Systeme abhängen müsste.

Bezeichnet man mit g ein unendlich kleines Gebiet aller Zustandsvariabeln $p_1, \ldots p_n, q_1, \ldots q_n$, welches so gewählt sein soll, dass $E(p_1, \ldots q_n)$ zwischen E und $E + \delta E$ liegt, wenn die Zustandsvariabeln dem Gebiete g angehören, so ist die Verteilung der Zustände durch eine Gleichung von folgender Form zu charakterisiren

$$dN = \psi(p_1, \ldots q_n) \int_g dp_1 \ldots dq_n,$$

dN bedeutet die Anzahl der Systeme, deren Zustandsvariable zu einer bestimmten Zeit dem Gebiete g zugehören. Die Gleichung sagt die Bedingung aus, dass die Verteilung stationär ist.

Wir wählen nun ein solches unendlich kleines Gebiet G. Die Anzahl der Systeme, deren Zustandsvariable zu irgend einer bestimmten Zeit $t = 0$ dem Gebiete G angehören, ist dann

$$dN = \psi(P_1, \ldots Q_n) \int_G dP_1 \ldots dQ_n,$$

wobei die grossen Buchstaben die Zugehörigkeit der abhängigen Variabeln zur Zeit $t = 0$ andeuten sollen.

Wir lassen nun die beliebige Zeit t verstreichen. Besass ein System in $t = 0$ die bestimmten Zustandsvariabeln $P_1, \ldots Q_n$, so besitzt es zur Zeit $t = t$ die bestimmten Zustandsvariabeln $p_1, \ldots q_n$. Die Systeme, deren Zustandsvariabeln in $t = 0$ dem Gebiete G angehörten, und zwar nur diese, gehören zur Zeit $t = t$ einem bestimmten Gebiete g an, sodass also die Gleichung gilt:

$$dN = \psi(p_1, \ldots q_n) \int_g .$$

Für jedes derartige System gilt aber der Satz von Liouville, welcher die Form hat:

$$\int dP_1, \ldots dQ_n = \int dp_1, \ldots dq_n .$$

Aus den drei letzten Gleichungen folgt

$$\psi(P_1, \ldots Q_n) = \psi(p_1, \ldots q_n) .$$ [1])

ψ ist also eine Invariante des Systems, welche nach dem obigen die Form haben muss $\psi(p_1, \ldots q_n) = \psi^*(E)$. Für alle betrachteten Systeme ist aber $\psi^*(E)$ nur unendlich wenig verschieden von $\psi^*(\bar{E}) = \text{const.}$, und unsere Zustandsgleichung lautet einfach

$$dN = A \int_g dp_1, \ldots dq_n ,$$

wobei A eine von den p und q unabhängige Grösse bedeutet.

§ 8. Ueber die (stationäre) Wahrscheinlichkeit der Zustände eines Systems S, das mit einem System Σ von relativ unendlich grosser Energie mechanisch verbunden ist.

Wir betrachten wieder unendlich viele (N) mechanische Systeme, deren Energie zwischen zwei unendlich wenig verschiedenen Grenzen $\bar{E}$ und $\bar{E} + \delta\bar{E}$ liege. Jedes solche mechanische System sei wieder eine mechanische Verbindung eines Systems S mit den Zustandsvariabeln $p_1, \ldots q_n$ und eines Systems Σ mit den Zustandsvariabeln $\pi_1 \ldots \chi_n$. Der Ausdruck für die Gesamtenergie beider Systeme soll so beschaffen sein, dass jene Terme der Energie, welche durch Einwirkung der Massen eines Teilsystems auf die des anderen Teilsystems

1) Vgl. L. Boltzmann, Gastheorie, II. Teil. § 32 u. § 37.

hinzukommen, gegen die Energie E des Teilsystems S zu vernachlässigen seien. Ferner sei die Energie H des Teilsystems Σ unendlich gross gegen E. Bis auf unendlich Kleines höherer Ordnung lässt sich dann setzen:

$$\mathsf{E} = H + E.$$

Wir wählen nun ein in allen Zustandsvariabeln $p_1 \ldots q_n$, $\pi_1 \ldots \chi_n$ unendlich kleines Gebiet g, welches so beschaffen sei, dass E zwischen den constanten Werten $\bar{\mathsf{E}}$ und $\bar{\mathsf{E}} + \delta\bar{\mathsf{E}}$ liege. Die Anzahl dN der Systeme, deren Zustandsvariabeln dem Gebiet g angehören, ist dann nach dem Resultate des vorigen Paragraphen:

$$dN = A \int_g dp_1 \ldots d\chi_n.$$

Wir bemerken nun, dass es in unserem Belieben steht, statt A irgend eine stetige Function der Energie zu setzen, welche für $\mathsf{E} = \bar{\mathsf{E}}$ den Wert A annimmt. Dadurch ändert sich nämlich unser Resultat nur unendlich wenig. Als diese Function wählen wir $A' . e^{-2h\mathsf{E}}$, wobei h eine vorläufig beliebige Constante bedeutet, über welche wir bald verfügen werden. Wir schreiben also:

$$dN = A' \int_g e^{-2h\mathsf{E}}\, dp_1 \ldots d\chi_n.$$

Wir fragen nun: Wie viele Systeme befinden sich in Zuständen, sodass p_1 zwischen p_1 und $p_1 + dp_1$, p_2 bez. p_2 und $p_2 + dp_2 \ldots q_n$ zwischen q_n und $q_n + dq_n$, $\pi_1 \ldots \chi_n$ aber beliebige, mit den Bedingungen unserer Systeme verträgliche Werte besitzen? Nennt man diese Anzahl dN', so erhält man:

$$dN' = A' e^{-2h\mathsf{E}} dp_1 \ldots dq_n \int e^{-2hH} d\pi_1 \ldots d\chi_n.$$

Die Integration erstreckt sich dabei auf jene Werte der Zustandsvariabeln, für welche H zwischen $\bar{\mathsf{E}} - E$ und $\bar{\mathsf{E}} - E + \delta\bar{\mathsf{E}}$ liegt. Wir behaupten nun, der Wert von h sei auf eine und nur eine Weise so zu wählen, dass das in unserer Gleichung auftretende Integral von E unabhängig wird.

Das Integral $\int e^{-2hH} d\pi_1 \ldots d\chi_n$, wobei die Grenzen der Integration durch die Grenzen E und $\mathsf{E} + \delta\bar{\mathsf{E}}$ bestimmt sein mögen, ist nämlich bei bestimmtem $\delta\bar{\mathsf{E}}$ offenbar lediglich

Function von E allein; nennen wir dieselbe $\chi(\mathsf{E})$. Dass in dem Ausdruck für dN' auftretende Integral lässt sich dann in der Form schreiben:

$$\chi(\bar{\mathsf{E}} - E).$$

Da nun E gegen $\bar{\mathsf{E}}$ unendlich klein ist, so lässt sich dies bis auf unendlich Kleines höherer Ordnung in der Form schreiben:

$$\chi(\bar{\mathsf{E}} - E) = \chi(\bar{\mathsf{E}}) - E\chi'(\bar{\mathsf{E}}).$$

Die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass jenes Integral von E unabhängig ist, lautet also

$$\chi'(\mathsf{E}) = 0.$$

Nun lässt sich aber setzen

$$\chi(\mathsf{E}) = e^{-2h\mathsf{E}} \cdot \omega(\mathsf{E}),$$

wobei $\omega(\mathsf{E}) = \int d\pi_1 \ldots d\chi_n$, erstreckt über alle Werte der Variabeln, deren Energiefunction zwischen E und $\mathsf{E} + \delta\mathsf{E}$ liegt.

Die gefundene Bedingung für h nimmt also die Form an:

$$e^{-2h\bar{\mathsf{E}}} \cdot \omega(\bar{\mathsf{E}}) \cdot \left\{ -2h + \frac{\omega'(\mathsf{E})}{\omega(\bar{\mathsf{E}})} \right\} = 0,$$

oder

$$h = \tfrac{1}{2} \frac{\omega'(\bar{\mathsf{E}})}{\omega(\bar{\mathsf{E}})}.$$

Es giebt also stets einen und nur einen Wert für h, welcher die gefundenen Bedingungen erfüllt. Da ferner, wie im nächsten Paragraphen gezeigt werden soll, $\omega(\mathsf{E})$ und $\omega'(\mathsf{E})$ stets positiv sind, ist auch h stets eine positive Grösse.

Wählen wir h in dieser Weise, so reducirt sich das Integral auf eine von E unabhängige Grösse, sodass wir für die Zahl der Systeme, deren Variabeln $p_1 \ldots q_n$ in den bezeichneten Grenzen liegen, den Ausdruck erhalten

$$dN' = A'' e^{-2hE} \cdot dp_1 \ldots dq_n.$$

Dies ist also auch bei anderer Bedeutung von A'' der Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, dass die Zustandsvariabeln eines mit einem System von relativ unendlich grosser Energie mechanisch verbundenen Systems zwischen unendlich nahen Grenzen liegen, wenn der Zustand stationär geworden ist.

§ 4. **Beweis dafür, dass die Grösse h positiv ist.**

Sei $\varphi(x)$ eine homogene, quadratische Function der Variabeln $x_1 \ldots x_n$. Wir betrachten die Grösse $z = \int dx_1 \ldots dx_n$, wobei die Integrationsgrenzen dadurch bestimmt sein mögen, dass $\varphi(x)$ zwischen einem gewissen Wert y und $y + \Delta$ liege, wobei Δ eine Constante sei. Wir behaupten, dass z, welches allein von y Function ist, stets mit wachsendem y zunimmt, wenn $n > 2$.

Führen wir die neuen Variabeln ein $x_1 = \alpha x_1' \ldots x_n = \alpha x_n'$, wobei $\alpha = \text{const.}$, dann ist:

$$z = \alpha^n \int dx_1' \ldots dx_n'.$$

Ferner erhalten wir $\varphi(x) = \alpha^2 \varphi(x')$.

Die Integrationsgrenzen des gewonnenen Integrals lauten also für $\varphi(x')$

$$\frac{y}{\alpha^2} \quad \text{und} \quad \frac{y}{\alpha^2} + \frac{\Delta}{\alpha^2}.$$

Ist ferner Δ unendlich klein, was wir annehmen, so erhalten wir

$$z = \alpha^{n-2} \int dx_1' \ldots dx_n'.$$

Hierbei ist y' zwischen den Grenzen

$$\frac{y}{\alpha^2} \quad \text{und} \quad \frac{y}{\alpha^2} + \Delta.$$

Obige Gleichung lässt sich auch schreiben

$$z(y) = \alpha^{n-2} z\left(\frac{y}{\alpha^2}\right).$$

Wählt man α positiv und $n > 2$, so ist also stets

$$\frac{z(y)}{z\left(\frac{y}{\alpha^2}\right)} > 1,$$

was zu beweisen war.

Dieses Resultat benutzen wir, um zu beweisen, dass h positiv ist.

Wir fanden

$$h = \tfrac{1}{2} \frac{\omega'(E)}{\omega(E)},$$

wobei

$$\omega(E) = \int dp_1 \ldots dq_n,$$

und E zwischen E und $E+\delta\bar{E}$. $\omega(E)$ ist der Definition nach notwendig positiv, wir haben nur zu zeigen, dass auch $\omega'(E)$ stets positiv ist.

Wir wählen E_1 und E_2, sodass $E_2 > E_1$, und beweisen, dass $\omega(E_2) > \omega(E_1)$ und zerlegen $\omega(E_1)$ in unendlich viele Summanden von der Form

$$d(\omega(E_1)) = dp_1 \ldots dp_n \int dq_1 \ldots dq_n.$$

Bei dem angedeuteten Integral besitzen die p bestimmte und zwar solche Werte, dass $V \leqq E_1$. Die Integrationsgrenzen des Integrals sind so charakterisirt, dass L zwischen $E_1 - V$ und $E_1 + \delta\bar{E} - V$ liegt.

Jedem unendlich kleinen derartigen Summanden entspricht aus $\omega(E_2)$ ein Term von der Grösse

$$d[\omega(E_2)] = dp_1 \ldots dp_n \int dq_1 \ldots dq_n,$$

wobei die p und dp die nämlichen Werte haben wie in $d[\omega(E_1)]$, L aber zwischen den Grenzen $E_2 - V$ und $E_2 - V + \delta\bar{E}$ liegt.

Es ist also nach dem eben bewiesenen Satze

$$d[\omega(E_2)] > d[\omega(E_1)].$$

Folglich

$$\sum d[\omega(E_2)] > \sum d[\omega(E_1)],$$

wobei $\sum$ über alle entsprechende Gebiete der p zu erstrecken ist.

Es ist aber

$$\sum d[\omega(E_1)] = \omega(E_1),$$

wenn das Summenzeichen über alle p erstreckt wird, sodass

$$V \leqq E_1.$$

Ferner ist

$$\sum d[\omega(E_2)] < \omega(E_2),$$

weil das Gebiet der p, welches durch die Gleichung

$$V \leqq E_2$$

bestimmt wird, das durch die Gleichung

$$V \leqq E_1$$

definirte Gebiet vollständig in sich einschliesst.

§ 5. Ueber das Temperaturgleichgewicht.

Wir wählen nun ein System S von ganz bestimmter Beschaffenheit und nennen es Thermometer. Es stehe mit dem System Σ von relativ unendlich grosser Energie in mechanischer Wechselwirkung. Ist der Zustand des Ganzen stationär, so ist der Zustand des Thermometers durch die Gleichung definirt

$$dW = Ae^{-2hE}dp_1 \ldots dq_n,$$

wobei dW die Wahrscheinlichkeit dafür bedeutet, dass die Werte der Zustandsvariabeln des Thermometers innerhalb der angedeuteten Grenzen liegen. Dabei besteht zwischen den Constanten A und h die Gleichung

$$1 = A.\int e^{-2hE}dp_1 \ldots dq_n,$$

wobei die Integration über alle möglichen Werte der Zustandsvariabeln erstreckt ist. Die Grösse h bestimmt also den Zustand des Thermometers vollkommen. Wir nennen h die Temperaturfunction, indem wir bemerken, dass nach dem Gesagten jede an dem System S beobachtbare Grösse H Function von h allein sein muss, solange V_a unverändert bleibt, was wir angenommen haben. Die Grösse h aber hängt lediglich vom Zustande des Systems Σ ab (§ 3), ist also unabhängig davon, wie Σ mit S thermisch verbunden ist. Es folgt daraus unmittelbar der Satz: Ist ein System Σ mit zwei unendlich kleinen Thermometern S und S' verbunden, so kommt diesen beiden Thermometern dieselbe Grösse h zu. Sind S und S' identische Systeme, so kommt ihnen auch noch derselbe Wert der beobachtbaren Grösse H zu.

Wir führen nun nur identische Thermometer S ein und nennen H das beobachtbare Temperaturmaass. Wir erhalten also den Satz: Das an S beobachtbare Temperaturmaass H ist unabhängig von der Art, wie Σ mit S mechanisch verbunden ist; die Grösse H bestimmt h, dieses die Energie E des Systems Σ und diese dessen Zustand nach unserer Voraussetzung.

Aus dem Bewiesenen folgt sofort, dass zwei Systeme Σ_1 und Σ_2 im Falle mechanischer Verbindung kein im statio-

nären Zustand befindliches System bilden können, wenn nicht zwei mit ihnen verbundene Thermometer S gleiches Temperaturmaass oder, was dasselbe bedeutet, sie selbst gleiche Temperaturfunction besitzen. Da der Zustand der Systeme Σ_1 und Σ_2 durch die Grössen h_1 und h_2 oder H_1 und H_2 vollständig definirt wird, so folgt, dass das Temperaturgleichgewicht lediglich durch die Bedingungen $h_1 = h_2$ oder $H_1 = H_2$ bestimmt sein kann.

Es bleibt jetzt noch übrig, zu zeigen, dass zwei Systeme von gleicher Temperaturfunction h (oder gleichem Temperaturmaass H) mechanisch verbunden werden können zu einem einzigen System von gleicher Temperaturfunction.

Seien zwei mechanische Systeme Σ_1 und Σ_2 mechanisch zu einem System verschmolzen, so jedoch, dass die Terme der Energie unendlich klein sind, welche Zustandsvariabeln beider Systeme enthalten. Sowohl Σ_1 als Σ_2 seien verknüpft mit einem unendlich kleinen Thermometer S. Die Angaben H_1 und H_2 desselben sind bis auf unendlich Kleines jedenfalls dieselben, weil sie sich nur auf verschiedene Stellen, eines einzigen, im stationären Zustande befindlichen Systems beziehen. Ebenso natürlich die Grössen h_1 und h_2. Wir denken uns nun unendlich langsam die beiden Systemen gemeinsame Terme der Energie gegen Null hin abnehmen. Hierbei ändern sich sowohl die Grössen H und h, als auch die Zustandsverteilungen beider Systeme unendlich wenig, da diese allein durch die Energie bestimmt sind. Ist dann die vollständige mechanische Trennung von Σ_1 und Σ_2 ausgeführt, so bleiben gleichwohl die Beziehungen

$$H_1 = H_2, \quad h_1 = h_2$$

bestehen und die Zustandsverteilung ist unendlich wenig verändert. H_1 und h_1 beziehen sich aber nur mehr auf Σ_1, H_2 und h_2 nur mehr auf Σ_2. Unser Process ist streng umkehrbar, da er sich aus einer Aufeinanderfolge von stationären Zuständen zusammensetzt. Wir erhalten also den Satz:

Zwei Systeme von der gleichen Temperaturfunction h lassen sich zu einem einzigen System von der Temperaturfunction h verknüpfen, sodass sich deren Zustandsverteilung unendlich wenig ändert.

Gleichheit der Grössen h ist also die notwendige und hinreichende Bedingung für die stationäre Verknüpfung (Wärmegleichgewicht) zweier Systeme. Daraus folgt sofort: Sind die Systeme Σ_1 und Σ_2, und die Systeme Σ_1 und Σ_3 stationär mechanisch verknüpfbar (im Wärmegleichgewichte), so sind es auch Σ_2 und Σ_3.

Ich will hier bemerken, dass wir bis jetzt von der Voraussetzung, dass unsere Systeme mechanische seien, nur insofern Gebrauch gemacht haben, als wir den Liouville'schen Satz und das Energieprincip verwendet haben. Wahrscheinlich lassen sich die Fundamente der Wärmetheorie für noch weit allgemeiner definirte Systeme entwickeln. Solches wollen wir hier jedoch nicht versuchen, sondern uns auf die mechanischen Gleichungen stützen. Die wichtige Frage, inwiefern sich der Gedankengang von dem benutzten Bilde loslösen und verallgemeinern lässt, werden wir hier nicht behandeln.

§ 6. Ueber die mechanische Bedeutung der Grösse h.[1])

Die lebendige Kraft L eines Systems ist eine homogene quadratische Function der Grössen q. Durch eine lineare Substitution lassen sich stets Variable r einführen, sodass die lebendige Kraft in der Form erscheint

$$L = \tfrac{1}{2}(\alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 + \ldots + \alpha_n r_n^2)$$

und dass

$$\int dq_1 \ldots dq_n = \int dr_1 \ldots dr_n,$$

wenn man die Integrale über entsprechende unendlich kleine Gebiete ausdehnt. Die Grössen r nennt Boltzmann Momentoiden. Die mittlere lebendige Kraft, welche einer Momentoide entspricht, wenn das System mit einem anderen, von viel grösserer Energie, ein System bildet, nimmt die Form an:

$$\frac{\int A'' e^{-2h[V+\alpha_1 r_1^2+\alpha_2 r_2^2+\ldots+\alpha_n r_n^2]} \cdot \frac{\alpha_\nu r_\nu^2}{2} \cdot dp_1 \ldots dp_n \cdot dr_1 \ldots dr_n}{\int A'' e^{-2h[V+\alpha_1 r_1^2+\alpha_2 r_2^2+\ldots+\alpha_n r_n^2]} \cdot dp_1 \ldots dp_n\, dr_1 \ldots dr_n} = \frac{1}{4h}.$$

1) Vgl. L. Boltzmann, Gastheorie, II. Teil, §§ 33, 34, 42.

Die mittlere lebendige Kraft aller Momentoiden eines Systems ist also dieselbe und gleich:

$$\frac{1}{4h} = \frac{L}{n},$$

wobei L die lebendige Kraft des Systems bedeutet.

§ 7. Ideale Gase. Absolute Temperatur.

Die entwickelte Theorie enthält als speciellen Fall die Maxwell'sche Zustandsverteilung der idealen Gase. Verstehen wir nämlich in § 3 unter dem System S ein Gasmolecül, unter Σ die Gesamtheit aller anderen, so folgt für die Wahrscheinlichkeit, dass die Werte der Variabeln $p_1 \ldots q_n$ von S in einem in Bezug auf alle Variabeln unendlich kleinen Gebiet g liegen, der Ausdruck

$$dW = Ae^{-2hE} \int_g dp_1 \ldots dq_n.$$

Auch erkennt man sogleich aus unserem, für die Grösse h in § 3 gefundenen Ausdruck, dass die Grösse h bis auf unendlich Kleines die nämliche wäre für ein Gasmolecül anderer Art, welches in dem Systeme vorkommt, in dem die Systeme Σ, welche h bestimmen, für beide Molecüle bis auf unendlich Kleines identisch sind. Damit ist die verallgemeinerte Maxwell'sche Zustandsverteilung für ideale Gase erwiesen. —

Ferner folgt sofort, dass die mittlere lebendige Kraft der Schwerpunktsbewegung eines Gasmolecüles, welches in einem System S vorkommt, den Wert $3/4h$ besitzt, weil dieselbe drei Momentoiden entspricht. Nun lehrt die kinetische Gastheorie, dass diese Grösse proportional dem vom Gase bei constanten Volumen ausgeübten Druck ist. Setzt man diesen definitionsgemäss der absoluten Temperatur T proportional, so hat man eine Beziehung von der Form

$$\frac{1}{4h} = \varkappa . T = \tfrac{1}{2} \frac{\omega(\bar{E})}{\omega'(\bar{E})},$$

wobei $\varkappa$ eine universelle Constante, ω die in § 3 eingeführte Function bedeutet.

§ 8. Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie als Folgerung der mechanischen Theorie.

Wir betrachten ein gegebenes physikalisches System S als mechanisches System mit den Coordinaten $p_1 \ldots p_n$. Als Zustandsvariable in demselben führen wir ferner die Grössen

$$\frac{dp_1}{dt} = p_1' \ldots \frac{dp_n}{dt} = p_n'$$

ein. $P_1 \ldots P_n$ seien die äusseren Kräfte, welche die Coordinaten des Systems zu vergrössern streben. V_i sei die potentielle Energie des Systems, L dessen lebendige Kraft, welche eine homogene quadratische Function der p_ν' ist. Die Bewegungsgleichungen von Lagrange nehmen für ein solches System die Form an

$$\frac{\partial(V_i - L)}{\partial p_\nu} + \frac{d}{dt}\left[\frac{\partial L}{\partial p_\nu'}\right] - P_\nu = 0, \quad (\nu = 1, \ldots \nu = n).$$

Die äusseren Kräfte setzen sich aus zweierlei Kräften zusammen. Die einen, $P_\nu^{(1)}$, sind diejenigen Kräfte, welche die Bedingungen des Systems darstellen, und von einem Potential ableitbar sind, welches nur Function der $p_1 \ldots p_n$ ist (adiabatische Wände, Schwerkraft etc.):

$$P_\nu^{(1)} = \frac{\partial V_a}{\partial p_\nu}.$$

Da wir Processe zu betrachten haben, welche mit unendlicher Annäherung aus stationären Zuständen bestehen, haben wir anzunehmen, dass V_a die Zeit zwar explicite enthalte, dass aber die partiellen Ableitungen der Grössen $\partial V_a/\partial p_\nu$ nach der Zeit unendlich klein seien.

Die anderen Kräfte, $P_\nu^{(2)} = \Pi_\nu$, seien nicht von einem Potential ableitbar, welches nur von den p_ν abhängt. Die Kräfte Π_ν stellen die Kräfte dar, welche die Wärmezufuhr vermitteln.

Setzt man $V_a + V_i = V$, so gehen die Gleichungen (1) über in

$$\Pi_\nu = \frac{\partial(V - L)}{\partial p_\nu} + \frac{d}{dt}\left\{\frac{\partial L}{\partial p_\nu'}\right\}.$$

Die Arbeit, welche durch die Kräfte Π_ν in der Zeit dt dem System zugeführt wird, ist dann die Darstellung der vom

System S während dt aufgenommenen Wärmemenge dQ, welche wir im mechanischen Maass messen wollen.

$$dQ = \sum \Pi_\nu dp_\nu = \sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu} dp_\nu - \sum \frac{\partial L}{\partial p_\nu} dp_\nu + \sum \frac{dp_\nu}{dt} \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial p_\nu} \right\} dt.$$

Da aber

$$\sum p_\nu' \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial p_\nu'} \right\} dt = d \sum p_\nu' \frac{\partial L}{\partial p_\nu'} - \sum \frac{\partial L}{\partial p_\nu'} dp_\nu.$$

ferner

$$\sum \frac{\partial L}{\partial p_\nu'} p_\nu' = 2L, \quad \sum \frac{\partial L}{\partial p_\nu'} dp_\nu + \sum \frac{\partial L}{\partial p_\nu'} dp_\nu' = dL,$$

so ist

$$dQ = \sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu'} dp_\nu + dL.$$

Da ferner

$$T = \frac{1}{4 \varkappa h} = \frac{L}{n \varkappa},$$

so ist

$$(1) \qquad \frac{dQ}{T} = n \varkappa \frac{dL}{L} + 4 \varkappa h \sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu} dp_\nu.$$

Wir beschäftigen uns nun mit dem Ausdruck

$$\sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu} dp_\nu.$$

Derselbe stellt die Zunahme des Systems an potentieller Energie dar, welche stattfinden würde während der Zeit dt, wenn V nicht explicite von der Zeit abhängig wäre. Das Zeitelement dt sei so gross gewählt, dass an die Stelle jener Summe deren Mittelwert für unendlich viele gleichtemperirte Systeme S gesetzt werden kann, aber doch so klein, dass die expliciten Aenderungen von h und V nach der Zeit unendlich klein seien.

Unendlich viele Systeme S im stationären Zustande, welche alle identische h und V_a besitzen, mögen übergehen in neue stationäre Zustände, welche durch die allen gemeinsamen Werte $h + \delta h$, $V + \delta V$ charakterisirt sein mögen. „δ“ bezeichne allgemein die Aenderung einer Grösse beim Uebergang des Systems in den neuen Zustand; das Zeichen „d“ bezeichne nicht mehr die Aenderung mit der Zeit, sondern Differentiale bestimmter Integrale. —

Die Anzahl der Systeme, deren Zustandsvariable vor der Aenderung innerhalb des unendlich kleinen Gebietes g sich befinden, ist durch die Formel gegeben

$$dN = A e^{-2h(V+L)} \int dp_1 \ldots dp_n,$$

dabei steht es in unserer Willkür, für jedes gegebene h und V_a die willkürliche Constante von V so zu wählen, dass die Constante A der Einheit gleich wird. Wir wollen dies thun, um die Rechnung einfacher zu gestalten, und die so genauer definirte Function V^* nennen.

Man sieht nun leicht, dass die von uns gesuchte Grösse den Wert erhält:

$$(2) \quad \sum \frac{\partial V^*}{\partial p_n} dp_n = \frac{1}{N} \int \delta \{e^{-2h(V+L)}\} . V^* dp_1 \ldots dq_n,$$

wobei die Integration über alle Werte der Variabeln zu erstrecken ist. Dieser Ausdruck stellt nämlich die Vermehrung der mittleren potentiellen Energie des Systems dar, welche einträte, wenn zwar die Zustandsverteilung sich gemäss δV^* und δh änderte, V aber sich nicht explicite veränderte.

Ferner erhalten wir:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} 4\varkappa h \sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu} dp_\nu &= 4\varkappa \frac{1}{N} \int \delta \{e^{-2h(V^*+L)}\} . h . V . dp_1 \ldots dq_n \\ &= 4\varkappa \delta [h \bar{V}] - \frac{4\varkappa}{N} \int e^{-2h(V^*+L)} \delta [h V] \\ &\qquad dp_1 \ldots dq_n . \end{aligned} \right.$$

Die Integrationen sind hier und im Folgenden über alle möglichen Werte der Variabeln zu erstrecken. Ferner hat man zu bedenken, dass die Anzahl der betrachteten Systeme sich nicht ändert. Dies liefert die Gleichung:

$$\int \delta (e^{-2h(V^*+L)}) dp_1 \ldots dq_n = 0,$$

oder

$$\int e^{-2h(V^*+L)} \delta (h V) dp_1 \ldots dq_n + \delta h \int e^{-2h(V^*+L)} \delta (L) dp_1 \ldots dq_n = 0,$$

oder

$$(4) \quad \frac{4\varkappa}{N} \int e^{-2h(V^*+L)} \delta (h V) dp_1 \ldots dq_n + 4\varkappa \bar{L} \delta h = 0 .$$

$\overline{V}$ und $\overline{L}$ bezeichnen die Mittelwerte der potentiellen Energie und der lebendigen Kraft der N-Systeme. Durch Addition von (3) und (4) erhält man:

$$4\varkappa h \sum \frac{\partial V^*}{\partial p_\nu} dp_\nu = 4\varkappa \delta[h\overline{V}] + 4\varkappa \overline{L} . \delta h,$$

oder, weil

$$h = \frac{n}{4\overline{L}}, \qquad \delta h = -\frac{n}{4\overline{L}^2} \cdot \delta L,$$

$$4\varkappa h \sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu} dp_\nu = 4\varkappa \delta[h\overline{V}] - n\varkappa \frac{\delta L}{\overline{L}}.$$

Setzt man diese Formel in (1) ein, so erhält man

$$\frac{dQ}{T} = \delta[4\varkappa h \overline{V}^*] = \delta\left[\frac{\overline{V}^*}{T}\right].$$

dQ/T ist also ein vollständiges Differential. Da

$$\frac{\overline{L}}{T} = n\varkappa, \text{ also } \delta\left(\frac{L}{T}\right) = 0$$

ist, so lässt sich auch setzen

$$\frac{dQ}{T} = \delta\left(\frac{E^*}{T}\right).$$

E^*/T ist also bis auf eine willkürliche additive Constante der Ausdruck für die Entropie des Systems, wobei $E^* = V^* + L$ gesetzt ist. Der zweite Hauptsatz erscheint also als notwendige Folge des mechanischen Weltbildes.

§ 9. Berechnung der Entropie.

Der für die Entropie ε gefundene Ausdruck $\varepsilon = E^*/T$ ist nur scheinbar so einfach, da E^* aus den Bedingungen des mechanischen Systems erst berechnet werden muss. Es ist nämlich

$$E^* = E + E_0,$$

wobei E unmittelbar gegeben, E_0 aber durch die Bedingung

$$\int e^{-2h(E-E_0)} dp_1 \ldots dq_n = N$$

als Function von E und h zu bestimmen ist. Man erhält so:

$$\varepsilon = \frac{E^*}{T} = \frac{E}{T} + 2\varkappa \log\left\{\int e^{-2hE} dp_1 \ldots dq_n\right\} + \text{const.}$$

In dem so gefundenen Ausdruck ist die der Grösse E zuzufügende willkürliche Constante ohne Einfluss auf das Resultat, und das als „const" bezeichnete dritte Glied ist von V und T unabhängig.

Der Ausdruck für die Entropie ε ist darum merkwürdig, weil er lediglich von E und T abhängt, die specielle Form von E als Summe potentieller Energie und lebendiger Kraft aber nicht mehr hervortreten lässt. Diese Thatsache lässt vermuten, dass unsere Resultate allgemeiner sind als die benutzte mechanische Darstellung, zumal der in § 3 für λ gefundene Ausdruck dieselbe Eigenschaft aufweist.

§ 10. Erweiterung des zweiten Hauptsatzes.

Ueber die Natur der Kräfte, welche dem Potential V_a entsprechen, brauchte nichts vorausgesetzt zu werden, auch nicht, dass solche Kräfte in der Natur vorkommen. Die mechanische Theorie der Wärme verlangt also, dass wir zu richtigen Resultaten gelangen, wenn wir das Carnot'sche Princip auf ideale Processe anwenden, welche aus den beobachteten durch Einführung beliebiger V_a erzeugt werden können. Natürlich haben die aus der theoretischen Betrachtung jener Processe gewonnenen Resultate nur dann reale Bedeutung, wenn in ihnen die idealen Hülfskräfte V_a nicht mehr vorkommen.

Bern, Juni 1902.

(Eingegangen 26. Juni 1902.)

7. *Oberflächenspannung und Doppelschichte an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel; von F. von Lerch.*

Die elektrische Wirkung von Doppelschichten auf die Oberflächenspannung sind uns von den Capillarerscheinungen in der Grenzfläche Quecksilber/Elektrolyt her bekannt. Und zwar wissen wir in diesem Fall, wie Hr. Nernst[1]) klargelegt hat, dass es die Quecksilberionen sind, auf welche es bei der Ausbildung der Doppelschichte ankommt. Jeder, auch noch so geringe Zusatz, der eine Concentrationsänderung der Quecksilberionen zur Folge hat, bewirkt eine starke Aenderung der Oberflächenspannung. Ich verweise nur auf die starke Wirkung eines Zusatzes von Cyankalium zu einer Calomellösung. Nebenbei können aber bei solchen Zusätzen secundäre Störungen auftreten, deren Natur noch nicht bekannt ist und über die die Theorie keinen Aufschluss giebt. So ändert auch ein Zusatz von Nichtelektrolyten die Oberflächenspannung. Wie Hr. Craw in einer demnächst erscheinenden Arbeit zeigt, bekommt man durch Zusatz von Hydrochinon, Phenol, Zucker, Glycerin zum Elektrolyt starke Aenderungen der Capillarspannung Quecksilber/Elektrolyt. Doch sind in diesem Fall immer relativ grössere Quantitäten nötig, um eine Wirkung zu erhalten. Wir können also von einem elektrischen Einfluss nur dann sprechen, wenn ein minimaler Zusatz eine deutliche Aenderung der Capillarspannung hervorruft. Oder kurz gesagt: Das specifische Moment der elektrischen Wirkung eines Zusatzes liegt in seiner Kleinheit.

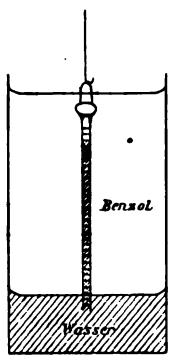
1) W. Nernst, Ueber Berührungselektricität, Beilage zu Wied. Ann. 1896, Heft 8.

Im vorliegenden Falle sind Oberflächenspannungsmessungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel ausgeführt und der Einfluss eines zwischen beiden verteilten Elektrolyten beobachtet. Bevor ich nun auf die nähere Besprechung eingehe, will ich kurz die Versuchsanordnung beschreiben und die gefundenen Zahlen mitteilen.

Die angeführten Werte sind mittels der Steighöhenmethode gefunden und nach der Formel

$$\alpha = \frac{r}{2} h (s_W - s_B)$$

berechnet, worin r den Radius der Capillare, h die Steighöhe, s_W und s_B die specifischen Gewichte der wässerigen bez. der Benzolphase bedeutet. Wegen des kleinen Wertes von $(s_W - s_B)$ konnte $r = 1{,}242$ mm gewählt werden, was für das Reinhalten der Röhre sehr angenehm war. Die Versuchsanordnung bestand darin, dass die Capillare ganz in der Flüssigkeit untergetaucht wurde, und die dann entstandene Niveaudifferenz mit einem Fernrohr an einer auf die Röhre eingeritzten Scala abgelesen wurde. Die Capillare war an einem Platinbügel aufgehängt und es konnte durch Heben und Senken leicht erreicht werden, dass der Meniscus bei den verschiedenen Messungen immer an derselben Stelle der Röhre war. Nebenstehende Figur zeigt die Versuchsanordnung. Wurde der Apparat nicht benutzt, so stand er unter Kaliumbichromat. Die kräftig geschüttelten Lösungen standen einige Stunden in einem grossen Gefäss mit Wasser, bis sie sich vollständig geklärt. Die Versuchstemperatur betrug 15—16°. Die specifischen Gewichte sind mit der Mohr'schen Waage auf vier Decimalen bestimmt. Sämtliche mitgeteilten Zahlen beziehen sich auf Benzol und Wasser. Einige Messungen für Nitrobenzol und Wasser zeigten sehr kleine Effecte und wurden daher nicht weiter ausgedehnt.



In den Tabellen bedeuten c die Normalconcentrationen, α die Werte der Oberflächenspannungen in C.G.S.

Reines Wasser, Benzol, $\alpha = 32{,}3$.

Essigsäure, Benzol.

c	α
0,00046	32,0
0,005	31,9
0,01	30,9
0,105	30,1
0,207	29,6
0,4	28,0
0,9	25,8
1,8	21,0

HCl, Benzol.

c	α
0,009	32,0
0,042	31,9
0,1	31,8
0,29	31,8
0,47	31,5

NaOH, Benzol.

c	α
0,00044	32,1
0,0017	31,7
0,0183	31,0
0,07	26,0
0,19	21,1
0,27	20,6

NH_3, Benzol.

c	α
0,0096	31,9
0,019	31,4
0,12	29,7
0,21	28,9
0,5	27,3

Natriumacetat, Benzol.

c	α
0,0044	32,1
0,049	32,4
0,14	32,4
0,42	32,4
0,71	32,5

NaCl, Benzol.

c	α
0,0057	32,0
0,064	31,9
0,18	31,8
0,35	31,9

Pikrinsäure, Benzol.

c	α
0,00041	31,8
0,0019	31,4
0,0035	31,2
0,011	29,6
0,021	27,8

Essigsäure mit NaOH, Benzol.

c Essigs.	c NaOH	α
0,005	0,085	29,0
0,01	0,083	29,3
0,043	0,066	29,5
0,064	0,090	30,9
Spur alkalisch		31,6
Umschlag		32,3
Spur sauer		31,8
0,075	0,051	31,7
0,098	0,031	30,5

Essigsäure mit NH_3, Benzol.

c Essigs.	c NH_3	α
0,009	0,21	29,6
0,043	0,19	28,7
0,16	0,20	28,7
Spur alkalisch		28,6
Umschlag		28,5
Spur sauer		30,3
0,20	0,13	30,5
0,20	0,02	30,3

HCl mit NaOH, Benzol.

c NaOH	c HCl	α
0,11	0,0075	31,2
0,11	0,071	31,7
Spur alkalisch		31,5
Umschlag		32,3
Spur sauer		31,9
0,067	0,11	31,7
0,01	0,11	31,3

HCl mit NH_3, Benzol.

c NH_3	c HCl	α
0,11	0,0072	29,9
0,11	0,08	30,0
Spur alkalisch		28,7
Umschlag		26,7
Spur sauer		29,7
0,066	0,11	31,1
0,009	0,11	31,6

Pikrinsäure mit NH_3, Benzol.

c Pikrinsäure	c NH_3	α
0,015	0,005	26,6
0,014	0,010	26,2
Spur sauer		25,7
Umschlag		25,5
Spur alkalisch		28,1
0,0083	0,015	28,7
0,0013	0,015	29,7

Verteilt man einen Elektrolyten zwischen zwei Lösungsmitteln, so wird sich an der Grenzfläche, wenn den Ionen eigene Teilungscoefficienten zugeschrieben werden, eine Doppelschichte ausbilden.[1]) Diese Doppelschichte wirkt nun nach der Helmholtz'schen Theorie erniedrigend auf die Ober-

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 9. p. 137. 1892.

flächenspannung, denn die gleichnamigen Elektricitäten auf beiden Seiten dieser elektrischen Belegungen werden wegen der elektrostatischen Abstossung die Fläche zu dehnen suchen und daher die zusammenziehende Wirkung der Capillarspannung verkleinern.

Wie die angeführten Zahlen zeigen, beobachtet man für die Verteilung von Säuren und Basen die stärkste Einwirkung, wie für NaOH, NH_3, CH_3COOH, Pikrinsäure, während die Neutralsalze nur geringen Einfluss zeigten. Die Zahlen für CH_3COONa und NaCl sind fast constant. Man kann dies vielleicht auf eine specifische Wirkung der H- und OH-Ionen zurückführen, dass es gerade die Wasserstoff- und Hydroxylionen sind, welche hauptsächlich zur Ausbildung der Doppelschichte beitragen. Auf diese Vermutung hin wurden Versuche angestellt, bei welchen eine Säure durch eine Base allmählich neutralisirt wurde. Und da zeigte sich wirklich, dass der Neutralisationspunkt ein Extremum war. Bei der Neutralisation von Essigsäure durch NaOH zeigte sich ein ausgesprochenes Maximum und geringe Zusätze in der einen oder anderen Richtung bewirkten eine deutliche Depression. Aehnliche Resultate bei den anderen Versuchsreihen — bei Pikrinsäure mit NH_3 ist das Extremum besonders deutlich. Spurenhafter Zusatz von NH_3 bringt die Oberflächenspannung von 25,5 auf 28,1. Wir haben hier also einen solchen Fall, der wie oben erwähnt, ein Kriterium bezüglich der elektrischen Natur zulässt. Aehnlich wie beim Fall Hg/Calomel ein minimaler KCN-Zusatz starke Wirkung auf die Oberflächenspannung hat, ebenso hier der Einfluss kleiner Beimengungen beim Neutralisationspunkt. Gerade bei dem Punkt tritt das Maximum der Wirkung auf, bei dem der Zusatz eine starke Aenderung der Ionenconcentration hervorruft.

Der elektrische Charakter des Phänomens ist dadurch wahrscheinlich gemacht.

Für Pikrinsäure mit NaOH konnte ich trotz aller Vorsichtsmaassregeln keine constante Einstellung erzielen. Ich beobachtete hier eine starke Nachwirkung auf die Oberflächenspannung. So fiel die Steighöhe in einer halben Stunde von 44,1 mm auf 35,9 mm, wobei man das Sinken im Fernrohr deutlich sehen konnte. Doch machte der Meniscus bei ver-

schiedenen Versuchen nicht an derselben Stelle Halt, sodass, wie gesagt, kein übereinstimmendes Resultat erhalten wurde.

Es wurden nun noch einige

Versuche mit dem Capillarelektrometer

gemacht. In der Literatur fand ich Angaben, dass sich M. Krouchkoll[1]) mit Versuchen beschäftigt hat, durch Stromdurchgang Aenderung der Capillarspannung an der Grenzfläche von Aether Wasser zu erhalten. Krouchkoll findet für Uranitrat Effecte und sucht sie durch directe Polarisation der Grenzschichte zu erklären, für das Ausbleiben der Wirkung für gewisse Substanzen fehlt dann die plausible Deutung, wie ich sie im Folgenden zu geben hoffe.

An der Grenzfläche zweier Lösungsmittel treten bei Stromdurchgang infolge der verschiedenen Ueberführungszahlen Concentrationsänderungen von $n_1 - n_2$ Grammäquivalenten pro F. auf, wie Nernst und E. H. Riesenfeld gezeigt hat.[2]) n_1 und n_2 sind die Ueberführungszahlen des Elektrolyten bezüglich des Kation im ersten und zweiten Lösungsmittel. Ich füllte nun in ein Capillarelektrometer von der bekannten Form mit horizontaler Capillare Benzol und Wasser, zwischen denen ein Elektrolyt verteilt war, die wässerige Phase natürlich an Stelle des Quecksilbers. An die Enden wurden 220 Volt angelegt und es passirte dann ein, wenn auch wegen des enormen Widerstandes des Benzols, minimaler Strom das Elektrometer. An dem Meniscus in der Capillare trat nun eine Concentrationsänderung des gelösten Stoffs auf und es war zu erwarten, dass bei denjenigen Substanzen ein Effect bemerkbar sein werde, bei denen eine Concentrationsänderung einen Einfluss auf die Oberflächenspannung hat. Diese Vermutung zeigte sich als zutreffend. Bei Natriumacetat, NaCl und HCl war kaum ein Effect zu constatiren, bei NaOH erhielt ich 1,7 cm in 10 Min., für Pikrinsäure 1,8 cm und für Essigsäure etwas weniger. Beim Commutiren wanderte der Meniscus wieder zurück. Wir haben es hier also mit einem reversiblen Process zu thun, so wie beim gewöhnlichen Capillarelektrometer. Nur ist die

1) M. Krouchkoll, Ann. de chim. et phys. (6) 17. 1889.
2) W. Nernst u. E. H. Riesenfeld, Ann. d. Phys. 8. p. 600. 1902.

Empfindlichkeit eines solchen aus zwei Lösungsmitteln construirten Elektrometers sehr klein. Es waren 220 Volt und Minuten notwendig, um einen deutlichen Einfluss zu constatiren. Doch waren die Effecte da und liessen sich vorhersagen.

Eine zweite Versuchsanordnung bestand darin, dass ich einen Benzoltropfen in einer Capillare wandern liess. [1])

Schickt man einen Strom durch einen Benzoltropfen, so wird an der einen Trennungsfläche eine Concentrationsvermehrung, an der anderen eine Concentrationsverminderung auftreten, und als Begleiterscheinung eine Verkleinerung bez. Vergrösserung der Oberflächenspannung. Da die Grenzflächen nach entgegengesetzten Seiten gekrümmt sind, werden sich die Kräfte addiren und eine Bewegung des Tropfens in der Capillare resultiren. Nach den oben entwickelten Ansichten war, ähnlich wie beim Elektrometer, für die Substanzen die grösste Wirkung zu erwarten, bei welchen eine Concentrationsänderung von grossem Einfluss auf die Oberflächenspannung war. Ein Benzoltropfen mit NaCl oder Na etc. zeigte nur eine minimale, kaum bemerkbare Bewegung, während ein Tropfen mit NaOH, Pikrin- oder Essigsäure lebhaft nach einer Seite getrieben wurde. Beim Commutiren änderte sich die Bewegungsrichtung. Wenn man diese Capillaritätserscheinungen zu Hülfe nimmt, kann man auch leicht die sonst unerklärliche Thatsache des Umkehrens der Tropfen erklären. Die Oberflächenspannung hängt von so kleinen Zufälligkeiten und störenden Einflüssen ab, dass leicht eine Verschiedenheit auf beiden Grenzflächen eintreten kann. So bemerkte ich bei einem Versuch mit Essigsäure, dass die dünne Schichte zwischen Glaswand und Benzoltropfen (der Benzoltropfen liegt gleichsam im Nebenschluss)

1) Wanderung von suspendirten Teilchen sind von Quincke, Dorn u. A. von anderen Gesichtspunkten aus beobachtet worden. Die Endosmose, um welche es sich bei den Versuchen der eben Genannten handelt, wird in meinem Fall von anderer Grössenordnung sein. Es wäre sonst unverständlich, weshalb ein Benzoltropfen in HCl eine kaum merkliche, in NaOH aber eine sehr starke Bewegung zeigt. Vgl. auch A. Coehn, Wied. Ann. 64. p. 217. 1898, der die Bewegung der Tropfen nach seiner Regel zu erklären sucht, wonach sich Stoffe mit höherer Dielektricitätsconstante positiv bei Berührung mit Stoffen von niederer Dielektricitätsconstante laden.

durch den Stromdurchgang so verändert wurde, dass das Benzol die Wand nur unvollkommen benetzte.

Zusammenfassung der Resultate.

Die Oberflächenspannung an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel wird durch Verteilung eines Elektrolyten beeinflusst, und ich glaube gezeigt zu haben, dass dieser Einfluss mindestens zum Teile elektrischer Natur ist. Bei Neutralisationsvorgängen einer Säure durch eine Base ist der neutrale Punkt ein ausgezeichneter Punkt, bei welchem ein sehr kleiner Zusatz in der einen oder anderen Richtung eine relativ starke Aenderung der Oberflächenspannung hervorruft.

In einem mit zwei Lösungsmitteln aufgebauten Capillarelektrometer und bei suspendirten Tropfen konnten ebenfalls Aenderungen der Oberflächenspannung vorausgesagt und nachgewiesen werden.

Es scheint jedoch zur Zeit nicht möglich, über Grösse und Richtung dieser Potentialdifferenzen aus den beobachteten Aenderungen der Capillarspannung etwas Sicheres zu sagen.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, Hrn. Prof. Nernst, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, für seine rege Anteilnahme und fördernde Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Phys.-chem. Inst. d. Univ., im Juni.

(Eingegangen 24. Juni 1902.)

8. *Beeinflussung des elektrischen Funkens durch Elektrisirung; von Ernst Lecher.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse 111. Abt. IIa. März 1902.)

Beim Durchgange der Elektricität durch Gase sind so zahlreiche Umstände maassgebend, dass wir trotz vieler und vorzüglicher Forschungen selbst von den einfachsten Funkenentladungen in Luft uns kein befriedigendes Bild ausdenken können. Die Vorstellung, dass für eine bestimmte elektrische Spannung das Dielektricum der Luft gleichsam bricht, zeigt sich beim genaueren Studium minder einfach als auf den ersten Blick, weil zu vielerlei Factoren für diese „dielektrische Stärke" oder „elektrische Festigkeit" bestimmend sind.

Im Folgenden soll nun ein neuer derartiger Factor besprochen werden, auf dessen Vorhandensein, wie ich glaube, noch nicht hingewiesen worden ist. Ich elektrisire nämlich die in atmosphärischer Luft arbeitende Funkenstrecke eines Inductoriums mittels einer zweiten Elektricitätsquelle.

Versuche mit dem Funken eines Inductoriums.

Ein mittelgrosser Ruhmkorff mit Neef'schem Hammer wird durch vier Accumulatoren gespeist. R (Fig. 1) sei die Secundärspule desselben, F die Funkenstrecke. Ueberdies führen zu den beiden Polen des Inductoriums zwei nasse Schnüre a, a' (in Kautschukröhrchen eingekittet), je 60 cm lang. Dieselben sind gemeinsam mit einem Pole P einer vierplattigen Voss'schen Influenzmaschine verbunden. Der andere Pol P' der Influenzmaschine ist zur Erde abgeleitet. Dadurch wird erreicht, dass beide Funkenelektroden unabhängig von der Ruhmkorffschwingung gemeinsam auf eine positive oder negative Potentialdifferenz gegenüber der Luft des Schlagraumes gebracht werden können.

Die Ladung durch die nassen Schnüre gleicht wohl eventuelle Potentialschwankungen der Influenzmaschine ganz aus. Diese Schnüre sind ferner als Nebenschluss der Ruhmkorffentladung von so grossem Widerstande, dass der Funke in *F* darunter kaum leidet.[1])

Versuch 1. Die beiden Elektroden bei *F* seien weit über die Schlagweite hinaus auseinandergezogen; es ist also keine Möglichkeit einer Funkenbildung gegeben.

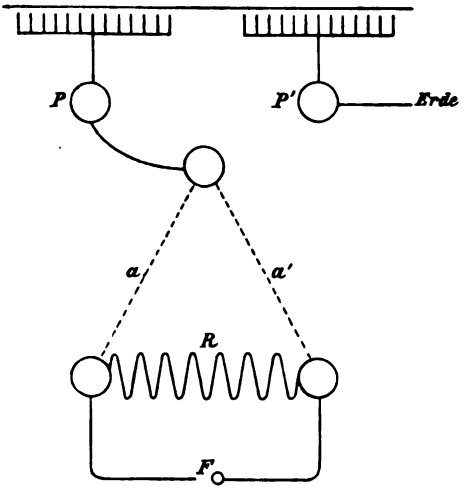


Fig. 1.

Wenn der Ruhmkorff unthätig ist und die Influenzmaschine allein gedreht wird, sodass die ganze Secundärspule und die Elektroden durch die beiden nassen Schnüre *a*, *a'* hindurch mit positiver oder negativer Elektricität geladen sind, so zeigen sich im verdunkelten Zimmer sehr schwache Lichtpunkte und -büschel. Ist andererseits die Influenzmaschine unthätig und wirkt nur der Ruhmkorff allein, so zeigen sich an der positiven Elektrode und am positiven Zuleitungsdrahte sehr schwache Lichtbüschel. Sowie Ruhmkorff und Influenzmaschine gleichzeitig arbeiten, werden durch eine positive Elektrisirung der Secundärspirale die durch Ruhmkorffentladung allein erzeugten Büschel der positiven Elektrode und ihrer Zuleitung *überraschend verstärkt.* Durch dieses gleichzeitige Zusammenwirken der vom Inductorium und von der Influenzmaschine gelieferten positiven Elektricität wird die Gesamtspannung des positiven Drahtes gegen die umgebende Luft grösser. Vielleicht wird überdies durch die (auch während der Pausen des Inductoriums gelieferte) positive Elektricität der Influenz-

1) Verwendet man statt der nassen Schnüre zwei Drosselspulen, so wird der Funke zu sehr geschwächt.

maschine die dielektrische Festigkeit der Luft für positive Entladungen so geschwächt, dass die Büschelentladungen des Inductoriums leichter einsetzen können. Ueber den Anteil dieser beiden Ursachen habe ich mir bisher noch keine Meinung gebildet.

Versuch 2. Umgekehrt werden die durch die Inductionsentladung allein erzeugten schwachen Lichtbüschel durch negative Elektrisirung *vollständig zum Verschwinden gebracht.*

Ich habe diese Beobachtungen an die Spitze meiner Mitteilung gesetzt, weil ich glaube, dass die später zu schildernden Experimente sich so am leichtesten werden überblicken lassen.

Die Büschelentladung nimmt meistens grossen Anteil an der Entladung. Sehr schön zeigt dies Walter[1]) an gewöhnlichen Inductionsentladungen zwischen Platinspitzen. Der Funke entsteht da nicht momentan; es muss sein Weg vielmehr durch einige ihm vorausgehende und stossweise aufeinanderfolgende Büschelentladungen gebahnt werden. Diese Vorentladungen sind in erster Reihe am positiven Pol zu beobachten. Das Spectrum dieser Büschelentladungen enthält kein Metall; es lässt sich auch chemisch in demselben keine Spur von Elektrodenmaterial nachweisen.[2]) Es sind solche Büschelentladungen elektrische Vorgänge in Gasen, welche in der Nähe der positiven Elektrode in immer wachsender Grösse einigemal einsetzen müssen, bevor eine Entladung die ganze Funkenstrecke überspringt.

Wenn ich daher durch positive oder negative Elektrisirung diese Büschelentladungen, das Vorstadium des Funkens, beeinflussen kann, so wird auch die Entladung selbst sich durch Elektrisirung ändern müssen. Besonders auffallende Resultate sind nach dem Gesagten wohl immer dann zu erwarten, wenn der positive Teil mit seiner Büschelentladung durch die Versuchsanordnung sehr begünstigt erscheint. Darum wählte ich nach Cook eine kugelförmige Kathode und eine mässige stumpfe Anode.[3])

Versuch 3. In Fig. 2 sind die beiden Elektroden in natürlicher Grösse gezeichnet. Die Elektrode *e* ist für die Entladung

1) B. Walter, Wied. Ann. **66.** p. 636. 1898; **68.** p. 776. 1899.
2) E. H. Cook, Phil. Mag. (5) **47.** p. 40. 1899.
3) l. c. p. 43.

des Inductoriums Anode, die Kugel *f* Kathode. Die Entfernung sei zunächst so, dass kein Funke überspringt, etwa $4^1/_2$ bis 5 cm.

Arbeitet das Inductorium allein, so gehen von *e* Büschel aus, an *f* zeigt sich nur ein Lichtpunkt und der ganze Zwischenraum ist dunkel. Ebenso erscheinen die Zuleitungsdrähte von *e* und *f* dunkel. Sowie nun positive Elektrisirung durch die Influenzmaschine hinzutritt, ergeben sich folgende Veränderungen: Der Zuleitungsdraht zu *e* ist übersäet mit Büscheln, die nach allen Seiten herausschiessen. An der Kathodenzuleitung ist fast nichts zu bemerken. Zwischen *e* und *f* springen plötzlich kräftige Funken über, wobei es scheint, als ob im ersten Augenblick, bevor noch die zickzackförmigen Funken einsetzen, die Entladung von *e* momentan nach aussen böge. Stellen wir die Zufuhr der positiven Elektricität ab, so ist wieder der früher dargestellte Anfangszustand vorhanden.

Dieser Versuch gelingt natürlich ebenso in umgekehrter Reihenfolge. Das Inductorium stehe still und es arbeite die Influenzmaschine allein. Von der Anode *e* geht nur ein schwaches Büschel aus, ebenso an einigen Stellen der Zuleitungsdrähte. Setzt nun das Inductorium auch ein, so beginnt plötzlich das Funkenspiel zwischen *e* und *f*; längs der ganzen Anodenzuleitung treten zahlreiche Büschel auf, während jene an der Kathodenleitung verschwinden.

Versuch 4. Es sei zunächst die Intensität des primären Stromes des Inductoriums so, dass zwischen *e* und *f* (in einer Entfernung von etwa $3^1/_2$ cm) eben noch ein kräftiger Funke überspringt; an den Zuleitungsdrähten ist dann nichts zu sehen. Sowie negative Elektricität von der Influenzmaschine zugeleitet wird, löscht der Funke sicher aus, und man bemerkt nur ein schwaches Leuchten des negativen Zuleitungsdrahtes.

Die Experimente 3 und 4 gelingen auch sehr schön, wenn man die Kathode an die innere Belegung einer kleinen Leydnerflasche anlegt, deren äussere Belegung zur Erde abgeleitet ist.

Beide Versuche lassen sich in verschiedenster Weise umgestalten, ich bescheide mich aber, nur die typisch wichtigen Fälle wiederzugeben.

Versuch 5. Die beobachteten Wirkungen zeigten sich auch, wenn die Funkenstrecke von einem Glascylinder umgeben war, wodurch eine Aenderung der Funkenverzögerung durch ultraviolette Zustrahlung von aussen unmöglich war. Dabei war aber, um die Wirkung der Glaswand zu schwächen, der primäre Strom und die Funkenstrecke viel kleiner als in dem oben geschilderten Beispiel. Oeftere Wiederholung dieses Versuches ist zu vermeiden, weil die Glaswand Ladungen annimmt.

Versuch 6. Bisher haben wir die Ausbildung des positiven Büschels durch die Elektrodenform begünstigt. Uebertreibt man aber diese Begünstigung des positiven Entladungsanteiles, indem man z. B. nach Toepler[1]) als Kathode einen Halbleiter, eine Schiefertafel, wählt, so werden die positiven Büschel der Inductionsentladung so stark, sodass die von mir geübte Elektrisirung der Funkenstrecke mittels Influenzmaschine in ihrer Wirkung minder auffallend wird. Aus ebendemselben Grunde versagten die Erscheinungen auch bei zu starken Inductionsströmen mit einem Kohl'schen Inductorium von 40 cm Schlagweite.

Eine weitere Complication tritt dadurch ein, dass durch Elektrisirung mittels Influenzmaschine auch längs der Zuleitungsdrähte die Büschelbildung begünstigt oder gehemmt wird. Dadurch ist die Isolirung der Zuleitungsdrähte des secundären Inductionsstromes gegen die Luft von Fall zu Fall geändert. Sorgfältige Umhüllung der Zuleitungsdrähte mit Glasröhrchen und Umgeben der blanken Klemmschrauben mit Guttaperchahüllen machen daher Versuche 3 und 4 besser. Ganz vermeiden lässt sich aber diese Fehlerquelle nicht, welche mir die folgenden Versuchsergebnisse zu erklären scheinen.

Versuche 7 und 8. Macht man die stumpfe Spitze *e* zur Kathode und die Kugel *f* zur Anode, so bemerkt man immer noch eine Förderung des Funkens durch positive Elektricität und eine Hemmung durch negative.

Die Erscheinungen sind aber minder auffallend als in 3 und 4, ja sie versagen sogar manchmal bei positiver Elektri-

1) M. Toepler, Habilitationsschrift, p. 31. Leipzig, J. A. Barth, 1900.

sirung der Funkenstrecke. Die am Anodenzuleitungsdrahte auftretenden Büschel sind nämlich hier besonders kräftig, und dieser Nebenschluss (mit eventueller Rückentladung durch den Ruhmkorff) schwächt die Wirkung.[1])

Umgekehrt hebt eine negative Elektrisirung alle durch Ausströmung in die Luft eingeleiteten Nebenschlüsse auf, und die Schwächung des Funkens ist weniger markant, weil die bessere Zuleitung die Hemmung des Funkens durch die negative Elektrisirung zum Teil ausgleicht.

Versuch 9. Springt der Inductionsfunke zwischen zwei Kugeln (1 cm Durchmesser) über, so verstärkt sowohl positive, als auch negative Elektrisirung den Funken. Hier dürfen wohl schon elektrische Schwingungen die Einseitigkeit der Entladung stören.

Versuche mit dem Funken eines Wehneltunterbrechers.

Es wurde durch einen Rheostaten hindurch der Strom von 30 Accumulatoren mittels eines Wehneltunterbrechers in einen kleinen Transformator geleitet. Die Verbindung der Secundärspule mit den Elektroden *e*, *f* und mit den feuchten Schnüren *a a'* geschah genau wie in Fig. 1.

Versuch 10. Analogon mit dem Versuch 1. Die spitze Anode *e* und die kugelförmige Kathode *f* waren in einer Entfernung von etwa 2,5 cm. Zunächst stehe die Influenzmaschine still und der primäre Strom werde durch den Rheo-

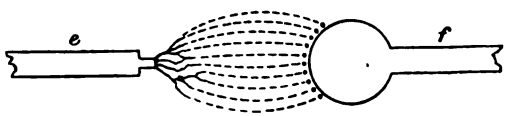


Fig. 2.

staten so eingestellt, dass sich im Dunkeln folgende Erscheinung zeigt (vgl. Fig. 2). An der Anode *e* sitzen etwa vier Lichtstiele, je $^1/_4$ cm lang, auf, und auf diesen die Ver-

1) Dies erscheint mit Rücksicht auf die Versuche von Trowbridge (Phil. Mag. (5), 46. p. 243. 1898) sehr verständlich. Dieser Forscher bekam bei Entladungen von 1,200000 V. durch seine Büschel überall directen Nebenschluss. Eine Andeutung dieser Wirkung muss natürlich schon bei viel tieferen Spannungen auftreten.

ästelungen. Der Mittelraum ist schwach blau und rechts an der Kugel sieht man etwa 10 Lichtpunkte ohne Stiele (manchmal, in Intervallen von etwa 10 Secunden zucken ganz schwache Fünkchen auf). Mechanisches Anblasen der Funkenstrecke ändert die Erscheinung kaum. Tritt nun auch noch die Influenzmaschine in Thätigkeit und führt der Secundärspule samt Funkenstrecke positive Elektricität zu, so ist der anodische Zuleitungsdraht voll Büschel, im Elektrodenraume selbst werden die Büschelstiele links viel länger, die Büschel selbst gehen trichterförmig nach aussen, der Querdurchmesser des blauen Lichtes wird grösser, die ganze, früher mehr ovale Erscheinung wird kugelförmiger.

Nun beschreibe ich eine *merkwürdige Erscheinung*. Nähert man eine in der Hand gehaltene Bleistiftspitze oder eine andere geerdete Spitze dem Entladungsraume ef auf etwa 25 cm, so wird dieser Raum plötzlich ganz dunkel, an der Bleistiftspitze selbst zeigt sich ein kleiner, sehr schwacher Lichtpunkt. Nähert man von entgegengesetzter Seite eine zweite Spitze, so ändert sich die Erscheinung kaum, sodass wir wohl nicht von der Wirkung eines elektrischen Windes im gewöhnlichen Sinne sprechen dürfen, wie denn auch mechanisches Blasen keine Aenderung hervorbrachte. Schiebt man zwischen Bleistiftspitze und Funkenstrecke eine Glas- oder Metallplatte, so verschwindet die Wirkung. Nähern des Fingers oder einer geerdeter Kugel auf etwa 10 cm ist ohne Einfluss.

Erwähnenswert erscheint mir auch, dass beim Annähern der Spitze an die *Zuleitungsdrähte* nur die der Spitze gegenüberliegenden Büschel reagiren und verschwinden, indes die Erscheinung zwischen e und f ungeändert bleibt. Wir haben es also hier nicht mit einer Wirkung auf das Gesamtpotential der Secundärspule, sondern nur mit einem rein localen Effecte zu thun. Es erscheint mir unwahrscheinlich, dass eine ultraviolette Strahlung des Lichtpunktes an der Bleistiftspitze die Ursache der Erscheinung sein kann, da sich ein zu bestimmter, von der Spitze ausgehender activer Raum in Form eines Kegels ergiebt, wie ein solcher ja auch anderweitig zu wiederholten Malen als Spitzenwirkungsgebiet beschrieben wurde. Ob die Bleistiftspitze oberhalb oder unterhalb oder seitlich der Funkenstrecke steht, ist gleichgültig, wenn sie nur gegen ef gerichtet ist.

Bei zu starkem Nähern auf 2 cm wird ein Teil der Entladung in die Spitze abgelenkt.

Versuch 11. Schiebt man *e* und *f* etwas näher (die Influenzmaschine stehe still und es arbeite nur der Wehneltunterbrecher), so wird die in Fig. 2 dargestellte Erscheinung kräftiger, bleibt aber nur im Dunkeln sichtbar. Jetzt lässt Zuführung von positiver Elektricität plötzlich einen kräftigen (natürlich auch im Tageslichte sichtbaren) Funken überspringen. Das Nähern einer geerdeten Spitze löscht den Funken aus. Dieser Versuch schien mir besonders gut mit einer abgestumpften Kohlenspitze als Anode *e* zu gelingen, wiewohl ich sonst keinen besonderen Einfluss des Elektrodenmateriales fand. *Man zündet also durch Zufuhr von positiver Elektricität den Funken an, indes Annäherung einer geerdeten Spitze denselben auslöscht.*

Diese Versuche sind sehr prompt und sicher; capriciös ist die Wirkung der Spitze nur insofern, als ich manchmal bis auf 20 cm an *ef* herangehen musste, während ich auch oft schon aus Entfernungen von 45 cm schöne Wirkungen erzielte.

Versuch 12 als Umkehr von 10. Die in Fig. 2 geschilderte Entladungsform wird, wenn durch *a a'* negative Elektricität zugeführt wird, ausgelöscht, während die Annäherung einer geerdeten Spitze wieder die alte Erscheinung auftreten lässt.

Versuch 13 als Umkehr von 11. *e* und *f* sind auf 1,5 cm genähert, und es springt unter alleiniger Wirkung des Wehneltunterbrechers ein lebhafter Funke über.[1]) *Zuführung von negativer Elektricität löscht den Funken aus, Annäherung einer geerdeten Spitze zündet ihn an.*

Auch hier wirkt die geerdete Spitze nur gegen die Funkenstrecke, nicht aber gegen die Zuleitung, selbst in ganz geringen Entfernungen (von 5 cm).

---

1) Für meine Anschauung, dass alles, was die Büschelentladung fördert, also die Potentialdifferenz der Spitze gegen die umgebende Luft steigert, auch die Entladung fördert, spricht die Thatsache, dass hier Erdung von Kathode die Funkenbildung unterstützt, Erdung der Anode die Funkenbildung hemmt.

Diese Resultate sind sehr sicher und leicht zu erhalten, aber wie bei den Ruhmkorffentladungen werden auch bei den Wehneltfunken die Ergebnisse etwas weniger verlässlich, wenn man die stumpfe Spitze zur Kathode und die Kugel zur Anode macht.

Versuch 14. Es sei also für die Wehneltentladung *e* Kathode und *f* Anode. Dann ist das Ergebnis der positiven Elektrisirung sehr unsicher. Doch möchte ich eher an eine Schwächung als an eine Verstärkung des Funkens glauben. Bei einer Elektrodendistanz von 1,8 cm erhält man ohne Elektrisirung einen flammenförmigen, nach aufwärts gekrümmten Lichtbogen. Mit positiver Elektricität wird aus dem Lichtbogen ein gerader weisser Funken.

Eine geerdete Spitze muss bis auf eine Distanz von etwa 10 cm herangebracht werden, und dann erscheint der elektrische Funke in eine Reihe von roten Lichtbogen auseinandergeblasen.

Versuch 15. Zuführung negativer Elektricität löscht oder schwächt den Funken. Lässt sich z. B. ein derartiger nicht elektrisirter Funke nicht ausblasen, so gelingt dies leicht, wenn der Funke negativ elektrisch ist.

Nähert man eine geerdete Spitze auf etwa 10 cm, so wird aus der gebogenen rötlichen Wehneltflamme ein gerader, weisslicher, sehr unscheinbarer Funke. Es sieht so aus, als ob hier durch das Nähern der Spitze die Aureole zum Verschwinden gebracht würde.

Versuche mit Kugelelektroden ergeben ähnliche Resultate.

Bei viel stärkeren Wehneltströmen ist der Einfluss der Elektrisirung auch vorhanden, aber derselbe scheint mir ganz anderer Natur zu sein. Es sieht so aus, als ob die Elektricität aus dem Lichtbogen herausgeblasen würde. Da ja die umliegenden Leiter nicht symmetrisch liegen, ähnelt die Wirkung jener Erscheinung, wie sie durch mechanisches Anblasen erzeugt werden kann.

Schlussbemerkungen.

Alle die geschilderten Experimente lassen es wohl zweifellos erscheinen, dass die Elektrisirung einer Funkenstrecke, welche die Potentialdifferenz der einzelnen Elektroden gegen-

über dem Dielektricum ändert, auf die auftretenden Lichterscheinungen von allergrösstem Einflusse ist.

Leider lässt sich mit der in Fig. 1 geschilderten Anordnung das Inductorium nicht direct durch eine Influenzmaschine ersetzen, da infolge des Kurzschlusses durch die nassen Schnüre kein Funke zu stande kommt. Man müsste zwei ganz gleich gebaute, hintereinander geschaltete Influenzmaschinen zur Erzeugung des Funkens verwenden und die Zuleitung der Elektrisirung von einer grossen Maschine her in die Mitte dieser beiden Influenzmaschinen verlegen. Nur bei einer solchen Anordnung sind dann messende Versuche über die factisch erreichten Potentiale und Entladungsmengen anzustellen.

Das ganze Gebiet scheint mir manche Aehnlichkeit zu haben mit der Wirkung magnetischer Kräfte auf Entladungen, wie sie Precht[1]) geschildert. Vielleicht hat man es auch hier nur damit zu thun, dass durch Elektrisirung die eine Ionenart aus dem Entladungsraume hinausgeführt wird.

1) J. Precht, Wied. Ann. **66**. p. 676. 1898.

(Eingegangen 2. Juli 1902.)

9. *Ueber den Einfluss von Becquerelstrahlen und elektrostatischen Feldern auf die Funkenentladung; von Mathias Cantor.*

§ 1. Wie die Herren Elster und Geitel[1]) gefunden haben, wird die Funkenentladung eines Inductoriums durch Becquerelstrahlen in ähnlicher Weise wie durch das ultraviolette Licht beeinflusst, doch soll dieser Einfluss von dem Material der Elektroden unabhängig sein. Gelegentlich einiger Versuche zur Demonstration dieser Wirkungen habe ich indes gefunden, dass die Funkenentladung zwischen Elektroden aus verschiedenen Metallen in sehr verschiedenem Maasse von den Becquerelstrahlen beeinflusst wird. So wurde zwischen Platinelektroden die Funkenentladung durch die Wirkung eines Radiumpräparates *stets ausgelöst*, während dasselbe Präparat cet. par. *keine* Wirkung ausübte, wenn die Funkenstrecke aus Aluminium bestand.

§ 2. Damit der Einfluss, welchen das Material der Elektroden ausübt, deutlich hervortritt, ist es erforderlich, dass zur Funkenstrecke eine passend gewählte Capacität parallel geschaltet wird. Bei meinen Versuchen wurde die Funkenstrecke aus ca. 2 mm dicken, an den Enden abgerundeten Drähten gebildet und eine Leydener Flasche von 3900 cm, deren Belegungen mit der Secundärspule eines sie ladenden Inductors verbunden waren, benutzt. Um die Schlagweite zu ändern, wurde der Inductor mit verschieden starken Strömen erregt.

Die Becquerelstrahlen gingen von einem Radium-Bariumbromidpräparat aus, welches mir leihweise zu überlassen Hr. Dr. Giesel die Güte hatte. Es befand sich in einer flachen Hartgummikapsel, welche auf einer Seite durch ein Aluminium-

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 69. p. 673. 1899.

blech verschlossen war. Vor dieses Aluminiumfenster wurde ein dicker Metallschirm geschoben, wenn die Becquerelstrahlen von der Funkenstrecke abgeblendet werden sollten. Es wurde die Funkenentladung bei einem Elektrodenabstand von 1 und 5 mm untersucht und in beiden Fällen ergab sich, dass das Radiumpräparat den Funken zwischen Platinelektroden noch in einem Abstand von 30 cm auslöste, dagegen auf die Entladung zwischen Aluminiumelektroden selbst in einer Entfernung von 5 cm keine deutliche Wirkung ausübte. Auch Elektroden aus Gold, Silber, Kupfer, Messing, Eisen erwiesen sich als empfindlich, aber in geringerem Grade als Platin. Das Verhalten der Becquerelstrahlen zeigt hier eine bemerkenswerte Uebereinstimmung mit dem des ultravioletten Lichtes, indem wie von E. Wiedemann und Ebert[1]) gezeigt worden ist, die Funkenentladung auch durch ultraviolettes Licht am stärksten zwischen Platinelektroden beeinflusst wird.

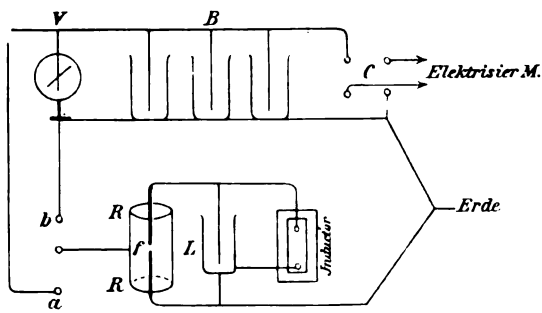
§ 3. Noch ein weiterer Umstand scheint Beachtung zu verdienen. Bekanntlich senden Radiumpräparate sehr verschieden stark absorbirbare Strahlen aus. Bei meinen Versuchen ging, wie angegeben, die Strahlung von einem Aluminiumfenster aus, es gelangten also nur die im Aluminium *nicht* absorbirten Strahlen zur Wirkung. Das Elektrodenmaterial erwies sich also gerade für die weniger stark absorbirbaren Strahlen von Einfluss. Hiernach war zu erwarten, dass die Verschiedenheit im Verhalten der Metalle noch deutlicher hervortreten würde bei einer Strahlung, welche vollständiger von dem stark absorbirbaren Anteil befreit wurde. Dies zeigte sich in der That bei den folgenden Versuchen, bei welchen eine 7 mm dicke Holzplatte in den Gang der Strahlen geschaltet wurde. Durch das Radiumpräparat wurde dann der Funke ausgelöst

zwischen	Platinelektroden in einer Entfernung von	50 cm
„	Goldelektroden „ „ „ „	20 „
„	Silber-, Eisen-, Kupfer-, Messingelektroden in einer Entfernung von	8—12 cm
„	Aluminiumelektr. in einer Entfernung von	5 „
		keine deutliche Wirkung

1) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. **35**. p. 209. 1888.

§ 4. Aus den mitgeteilten Versuchen kann geschlossen werden, dass die Becquerelstrahlen die Funkenentladung in der folgenden Weise beeinflussen:

Durch die sehr stark absorbirbaren (β) Strahlen, welche der Luft eine bedeutende Leitfähigkeit erteilen, wird die Funkenentladung *unabhängig* von der Natur der Elektroden ausgelöst. Werden die β-Strahlen ausgeschlossen und gelangen bloss die minder absorbirbaren α-Strahlen an die Funkenstrecke, so wird durch diese die Luft nicht merklich verändert, dagegen werden diese Strahlen von den *Metallen in verschiedenem Maasse absorbirt* und der *Unterschied* in der Absorption bedingt, wenn auch vielleicht nicht ausschliesslich das verschiedene Verhalten der Elektroden aus verschiedenen Metallen.



§ 5. Die folgenden Versuche zeigen, dass die Funkenentladung auch durch ein elektrostatisches Feld in eigentümlicher Weise beeinflusst werden kann. Die obenstehende Figur giebt die erste Anordnung dieser Versuche.

Die Funkenstrecke *f*, aus 2 mm dicken Messingdrähten gebildet, ist durch eine Mikrometerschraube justirbar. Sie wurde mit der Secundärspule eines Inductionsapparates verbunden und ihr parallel die Leydener Flasche *L* geschaltet. Die Drähte *f* waren symmetrisch umschlossen von einem isolirten Messingrohr *R R* von 8 cm Länge und 2,6 cm Durchmesser. Dieses Rohr konnte durch den Umschalter *a b* mit den Belegungen einer Leydener Batterie *B* verbunden werden. Die äussere dieser Belegungen war ebenso wie einer der Drähte der Funkenstrecke dauernd an Erde gelegt, die innere konnte durch den Commutator *C* mit der Elektrisirmaschine verbunden

und durch diese auf ein positives oder negatives Potential geladen werden, dessen Höhe von dem Braun'schen Voltmeter *V* angegeben wurde. Die Funkenstrecke wurde so justirt, dass der Inductionsfunke eben *nicht* überschlug, die Drähte hatten dabei einen Abstand von 2,5 mm voneinander. Wurde dann das Rohr *R* über *a* mit der geladenen Batterie *B* verbunden, so setzte der Funke sogleich ein und erlosch, sobald das Rohr über *b* zur Erde geleitet wurde. Der Vorgang konnte in der gleichen Weise beliebig oft wiederholt werden.

Bis zu welcher Höhe das Potential auf dem Rohre gesteigert werden musste, um den beschriebenen Effect zu bewirken, hing von dem Vorzeichen der Ladung und der Empfindlichkeit ab, mit welcher die Funkenstrecke eingestellt werden konnte. Wenn der Unterbrecher des Inductoriums recht regelmässig functionirte, so genügte schon ein Potential von 1000 Volt, um die Auslösung des Funkens sicher beobachten zu können. Dabei ist zu bemerken, dass auch bei sehr viel höheren Potentialen, als bei den Versuchen zur Auslösung des Funkens benutzt wurden, im vollständig verdunkelten Raum niemals ein Glimmen oder Sprühen im Rohr wahrzunehmen war. —

Ganz ähnliche Resultate ergab eine abgeänderte Versuchsanordnung: Das Rohr *R* wurde entfernt, das ganze aus Funkenstrecke, Leydener Flasche, Inductor und den zu seinem Betriebe nötigen fünf Bunsenelementen bestehende System *isolirt* aufgestellt und mit der inneren Belegung der Leydener Batterie *B* verbunden, deren äussere Belegung an Erde lag. Durch Laden mit einer 20 plattigen Influenzmaschine konnte das Potentialniveau des Systems verändert werden. Die Höhe des Potentiales auf dem System wurde aus der Schlagweite einer zweiten Funkenstrecke beurteilt, welche zur Leydener Batterie parallel geschaltet war.

Wenn der Abstand der Drähte *f* 3,5 mm betrug, so schlug der Funke des Inductors nicht mehr über. Wurde dieser Abstand noch um 0,5 mm vergrössert und dann das ganze System bis zu einer Schlagweite von 7,5 mm *negativ* geladen, so setzte der Funke bei *f* sogleich ein und erlosch bei Entladung des Systems. Um denselben Effect bei *positiver* Ladung zu erzielen, musste das System bis zu einer Schlagweite von 10,5 mm geladen werden.

Noch weit deutlicher war die beschriebene Erscheinung zu beobachten, wenn statt des Inductors die grosse Influenzmaschine benutzt wurde. In diesem Falle war zu der im Rohre befindlichen Funkenstrecke f eine zweite F parallel geschaltet. Die beiden Kugeln der letzteren wurden mit der Influenzmaschine verbunden, eine derselben überdies dauernd an Erde gelegt, die andere durch einen Flüssigkeitswiderstand mit der inneren Belegung der Leydener Flasche L verbunden, welche sich durch die Funkenstrecke f entladen konnte.

F wurde so justirt, dass der Funke *eben nicht* mehr bei f, sondern bloss bei F übersprang, solange R zur Erde geleitet war. Durch Laden des Rohres R konnte dann immer bewirkt werden, dass der Funke bei f ausgelöst wurde.

Es ergab sich, dass zur Auslösung des Funkens es wesentlich auf die *grösste* Potentialdifferenz zwischen dem Rohr und einer der Elektroden ankam.

So wurde beispielsweise bei einer Funkenlänge $f = 1{,}5$ mm in einem Rohre von 50 mm Länge und 30 mm Durchmesser beobachtet, dass eine Ladung des Rohres auf

$$+ 5000 \text{ Volt}$$
$$\text{oder } - 1000 \text{ „}$$

den Funken auslöste, wenn die Elektroden auf

$$+ 4000 \text{ Volt}$$
$$0$$

geladen waren. War dagegen das Potential auf den Elektroden

$$- 4000 \text{ Volt}$$
$$0$$

so musste das Rohr auf

$$+ 1000 \text{ Volt}$$
$$- 5000 \text{ „}$$

geladen werden, um den Funken bei f auszulösen.

Diese Zahlen sind bloss näherungsweise richtig, exacte Messungen waren zunächst nicht beabsichtigt.

§ 6. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen blieb die Potentialdifferenz der Elektroden, zwischen welchen der Funkenübergang stattfand, unverändert. Die Ladung bewirkte aber natürlich im allgemeinen eine Aenderung des Gefälles an den Elektroden. Den Verlauf des Gefälles bez. die Verteilung des Potentiales exact zu berechnen erscheint mir nicht

3. *Ueber das Verhalten einiger Legirungen zum Gesetz von Wiedemann und Franz; von F. A. Schulze.*

(Habilitationsschrift.)

Während die reinen Metalle bereits ziemlich eingehend auf ihr Verhalten zum Gesetz von Wiedemann und Franz[1]) untersucht sind[2]), liegen für Legirungen noch wenig systematische Arbeiten vor. Für einige Legirungen ist das Verhältnis $\frac{\text{Wärmeleitvermögen}}{\text{Elektrische Leitfähigkeit}} = \frac{k}{\varkappa}$ bereits von G. Wiedemann[3]) selbst bestimmt worden, nämlich für Legirungen von Kupfer und Zink, Wismut und Zinn, und für das Rose'sche Metall. Er fand, indem er k und $\varkappa$ für Silber gleich 100 setzte:

Legirung	k	$\varkappa$	$\frac{k}{\varkappa}$
8 Teile Cu + 1 Teil Zn	27,3	25,5	1,07
6,5 „ „ + 1 „ „	29,9	30,9	0,97
4,7 „ „ + 1 „ „	31,1	29,2	1,07
2,1 „ „ + 1 „ „	25,8	25,4	1,02
3 „ Sn + 1 „ Bi	10,1	9,0	1,12
1 „ „ + 1 „ „	5.6	4,3	1,30
1 „ „ + 3 „ „	2,7	2,0	1,35
Rose's Metall	4,0	3,2	1,25

Das Gesetz von Wiedemann und Franz ist also für diese Legirungen annähernd erfüllt. Hervorgerufen wurde

1) G. Wiedemann u. R. Franz, Pogg. Ann. **89.** p. 498. 1853.

2) Vgl. u. a. besonders: F. Neumann, Ann. de chim. et phys. (3) **66.** p. 183. 1862; R. Lenz, Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg **14.** p. 54. 1870; H. F. Weber, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 459. 1880; G. Kirchhoff u. G. Hansemann, Wied. Ann. **9.** p. 1. 1880; **13.** p. 406. 1881; L. Lorenz, Wied. Ann. **13.** p. 422. 1881; J. Michell, Trans. Roy. Soc. Edinb. p. 535. 1887; F. Kohlrausch, Wied. Ann. **33.** p. 678. 1888; A. Berget, Journ. de Phys. (2) **9.** p. 135. 1890; L. Cellier, Inaug.-Diss. Zürich 1896; E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **3.** p. 71. 1900; W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wissensch. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanst. 3. p. 269. 1900; Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 719. 1899.

3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **108.** p. 293. 1859.

10. *Ueber ballistische Galvanometer mit beweglicher Spule; von H. Diesselhorst.*

(Mitteilung aus der Physik.-Techn. Reichsanstalt.)

Bei der zunehmenden Verbreitung, welche die Galvanometer mit festem Magneten und beweglicher Spule infolge ihrer bequemen Handhabung und ihrer Unabhängigkeit von äusseren Störungen gefunden haben, werden praktische Regeln über ihre Verwendung zu ballistischen Messungen nicht ohne Interesse sein. Im Folgenden sollen einige Resultate, welche die Rechnung hierüber ohne weiteres liefert, zusammengestellt werden.[1])

Um von einer bestimmten Anschauung auszugehen, wollen wir uns vorstellen, es sei ein Zeitintegral elektromotorischer Kraft zu messen, wie es z. B. von einer Inductionsspule geliefert wird. Von der Anwendung einer Multiplicationsmethode, wobei andere Gesichtspunkte in den Vordergrund treten, sehen wir ab. Um nun die Bedingungen herzuleiten, unter welchen das Instrument für die vorliegende Messung am brauchbarsten ist, müssen wir zunächst die Forderungen formuliren, welche wir an ein ballistisches Galvanometer stellen wollen.

I. Es muss möglich sein, den Umkehrpunkt scharf zu beobachten. Wenn grössere Ausschläge benutzt werden, darf deswegen die Zeitdauer bis zur ersten Umkehr nicht weniger als etwa 5 Sec. betragen.

II. Das Galvanometer muss nach dem Ausschlag in kurzer Zeit zur Ruhe kommen.[2])

---

1) Armagnat giebt in den „Instruments et méthodes de mesures électriques", 2. Aufl. Paris 1902 eine ausführliche Besprechung der Galvanometer auch für ballistische Messungen. Naturgemäss sind einige der folgenden Resultate darin enthalten, wie überhaupt, um einen in gewisser Hinsicht vollständigen Ueberblick zu haben, viel Bekanntes oder Selbstverständliches nochmals gesagt werden muss.

2) Diese Forderung ist zwar nicht unumgänglich nötig, um so weniger, als man die d'Arsonvalgalvanometer durch geeignetes Dämpfen mittels Kurzschluss sehr leicht zur Ruhe bringen kann. Indes erfordert

III. Der zeitliche Verlauf des Inductionsstosses soll die Grösse des Ausschlages nicht merklich oder wenigstens nur um einen hinreichend genau angebbaren Betrag beeinflussen.

IV. Die Empfindlichkeit soll gross werden.

Dabei ist keineswegs von vornherein gesagt, dass diese Forderungen vereinbar sind. Andere Fragen, wie z. B. nach der Constanz der Ruhelage, der Proportionalität des Ausschlages mit der Stromstärke bez. Elektricitätsmenge, wollen wir hier nicht erheben. Die Berechtigung dazu geht aus dem Resultat hervor, indem sich zeigt, dass aus den oben aufgestellten Forderungen gewisse Regeln für die Anwendung des fertigen Galvanometers sich ergeben, die unabhängig sind von den zahlreichen übrigen Punkten, auf welche die Construction des Instrumentes Rücksicht zu nehmen hat.

Wir haben zuerst die in den aufgestellten Forderungen enthaltenen Grössen auszudrücken durch die Bestimmungsstücke des Galvanometers. Den Ausgangspunkt hierfür bildet die Differentialgleichung für gedämpfte Schwingungen:

$$K\frac{d^2x}{dt^2} + p\frac{dx}{dt} + Dx = 0. \tag{1}$$

(K Trägheitsmoment, p Dämpfungsmoment, D Directionskraft, x Ausschlagswinkel, t Zeit.)[1])

Die Anfangsbedingungen ergeben sich aus der zu Grunde gelegten Versuchsform. Wenn das wirkende Zeitintegral elektromotorischer Kraft sehr schnell verläuft, d. h. ehe eine merkliche Verschiebung eingetreten ist, so bringt es eine ihm proportionale Anfangsgeschwindigkeit hervor. Bezeichnet H die Feldstärke, f die Windungsfläche der Spule und w den Gesamtwiderstand des Kreises, so ist die Anfangsgeschwindigkeit pro Einheit des Zeitintegrales (l. c. § 109) gleich Hf/Kw. Die Anfangsbedingungen zu (1) lauten also:

$$\text{für } t = 0 \text{ ist } x = 0 \text{ und } \frac{dx}{dt} = \frac{Hf}{Kw}. \tag{1a}$$

---

dies Aufmerksamkeit und Zeit, die meist auf andere notwendige Handgriffe verwendet werden muss. Zudem pflegen die meist vorhandenen Thermokräfte in dem Kurzschlusskreise eine andere Ruhelage herzustellen, als dem Hauptkreise entspricht.

1) Wir benutzen hier und im Folgenden thunlichst die Formeln und Bezeichnungen aus F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. 9. Aufl. § 108.

I. Ausschlagszeit.

Zur Abkürzung sei bezeichnet

$$T_0 = \pi \sqrt{\frac{K}{D}} \quad \text{und} \quad \varepsilon = \frac{2\sqrt{KD}}{p}. \tag{2}$$

$\varepsilon < 1$ entspricht dem aperiodischen und $\varepsilon > 1$ dem periodischen Zustand. T_0 ist die Schwingungsdauer des ungedämpften Systems. Im periodischen Zustand drücken sich Schwingungsdauer T und logarithmisches Decrement Λ durch ε und T_0 so aus:

$$T = \frac{\varepsilon T_0}{\sqrt{\varepsilon^2 - 1}} \quad \text{und} \quad \Lambda = \frac{\pi}{\sqrt{\varepsilon^2 - 1}}. \tag{3}$$

Die Integration der Differentialgleichung (1) zeigt, dass $dx/dt = 0$ wird, d. h. dass die Umkehr eintritt zur Zeit

$$t_1 = -\frac{\varepsilon}{\pi} \operatorname{lognat} F(\varepsilon) \cdot T_0, \tag{4}$$

wo die für gedämpfte Schwingungen charakteristische Function $F(\varepsilon)$ folgendermaassen definirt ist:

$$F(\varepsilon) = \left(\frac{1 - \sqrt{1-\varepsilon^2}}{1 + \sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)^{\frac{1}{2\sqrt{1-\varepsilon^2}}} = e^{-\frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2-1}} \cdot \operatorname{arctg} \sqrt{\varepsilon^2-1}}. \tag{5}$$

Der erste Ausdruck hat im aperiodischen, der zweite im periodischen Teil reelle Form. In der Figur auf p. 465 sind die Werte von $t_1/T_0 = -\varepsilon/\pi \cdot \operatorname{lognat} F(\varepsilon)$ graphisch dargestellt.[1]) Als Abscissen sind für den periodischen Teil ausser den Werten von ε auch die des Dämpfungsverhältnisses $k = e^{\Lambda}$ angegeben. Im Grenzfall der Aperiodicität ($\varepsilon = 1$) wird $t_1 = T_0/\pi = 0{,}318\, T_0$. Mit wachsendem ε wächst t_1 immer langsamer bis zum Grenzwert $\frac{1}{2} T_0$. Die Grösse von t_1 ist im periodischen Teil wesentlich durch T_0 bestimmt.

II. Rückkehrzeit.

Es sei t_n die Zeit, welche erforderlich ist, damit der Erstausschlag x_1 bis auf $1/n$ seines Betrages zurückgeht und dieser

1) Die Zahlenwerte von $F(\varepsilon)$ sind einer Arbeit von Robertson entnommen aus The Electrician 47. p. 17. 1901. Für den periodischen Teil finden sich die Werte von $F(\varepsilon)$ als Function des Dämpfungsverhältnisses in dem Lehrbuch von Kohlrausch, Tab. 29.

Betrag nicht mehr überschritten wird. Um t_n zu berechnen, verfährt man im periodischen Zustand bis nahe an den Grenzfall am einfachsten auf folgende Weise. Es sei k das Dämpfungsverhältnis, T die Schwingungsdauer, m irgend eine Zahl. Dann ist nach der Zeit $t_n = m\,T$ der Ausschlag (die Amplitude) k^m mal kleiner geworden. Setzen wir $n = k^m$ und logarithmiren, so kommt, da $\text{lognat}\, k = \Lambda$ ist,

$$m = 1/\Lambda \,.\, \text{lognat}\, n \quad \text{und} \quad t_n = T/\Lambda \,.\, \text{lognat}\, n,$$

oder nach (3)

$$t_n = T_0 \cdot \frac{\varepsilon}{\pi} \,\text{lognat}\, n.$$

Im aperiodischen Zustand müssen wir die Differentialgleichung (1) mit den Grenzbedingungen:

$$\text{für } t = 0 \text{ ist } x = x_1 \text{ und } \frac{dx}{dt} = 0$$

integriren und dann die Zeit t_n berechnen, zu welcher $x = x_1/n$ wird. Bis auf ein Glied, welches nur in der Nähe des Grenzfalles ($\varepsilon = 1$) grösseren Einfluss besitzt, ergiebt sich

$$t_n = T_0 \cdot \frac{1 + \sqrt{1 - \varepsilon^2}}{\pi\,\varepsilon} \,\text{lognat}\, n$$

als für unseren Zweck hinreichende Näherung.

Im Grenzfall ($\varepsilon = 1$) wird das Integral

$$x = x_1 \,.\, e^{-\frac{\pi t}{T_0}} \left(1 + \frac{\pi t}{T_0}\right),$$

woraus man für verschiedene Werte von $x_1/x = n$ findet:

$n =$	100	1000	5000	10 000
$t_n/T_0 =$	2,11	2,95	3,50	3,74

In der Figur auf p. 465 sind die Werte von t_n/T_0 für den speciellen Fall $n = 5000$ als Function von ε durch die Curve II dargestellt. Diese hat dicht am aperiodischen Grenzfall (bei $k = n = 5000$) ihren niedrigsten Wert und steigt nach beiden Seiten ausserordentlich steil an.

Soll die Rückkehrzeit nicht unbequem gross werden, so muss man also die Dämpfung in einem ziemlich engen Bereich in der Nähe des aperiodischen Grenzzustandes halten.

III. Zeitlicher Verlauf des Inductionsstosses.

Die Anwendung des ballistischen Galvanometers beruht auf der auch im vorigen gemachten Voraussetzung, dass die gesamte zu messende Elektricitätsmenge in sehr kurzer Zeit fliesst. Nur dann wird der Ausschlag unabhängig von der meist unbekannten Form des Stromverlaufes. Aber nicht immer ist diese Voraussetzung hinreichend sicher.

Für den Einfluss, den ein zeitlicher Stromverlauf auf die Grösse des Ausschlages ausübt, sind von Dorn[1]) allgemeine Formeln gegeben. Diese Untersuchungen werde ich an anderer Stelle weiterführen und folgendes Resultat zeigen.

Wenn die Elektricitätsmenge eine kleine Zeit τ braucht, um ganz oder bis auf einen nicht mehr in Betracht kommenden Bruchteil abzulaufen, so ist das Verhältnis des ballistischen Galvanometerausschlages zu dem bei momentanem Durchgang der gleichen Elektricitätsmenge erfolgenden Ausschlage gleich

$$1 - C\left(\frac{\tau}{T_0}\right)^2.$$

Der Factor C hängt nur von der Stromform ab. Der Einfluss des zeitlichen Stromverlaufes ist also umgekehrt proportional dem Quadrat der Schwingungsdauer T_0, dagegen unabhängig von der Dämpfung des Galvanometers.[2])

Bei bekannter Stromform kann man C berechnen. Wenn der Strom die Richtung nicht wechselt, liegt C stets zwischen 0 und $\pi^2/8$ und, wenn die Stromform kein Minimum besitzt, zwischen 0 und $\pi^2/24$. Speciell für einen Sinusstrom

$$J = \sin\frac{\pi t}{\tau} \quad \text{(Erdinductor)}$$

ist

$$C = \frac{\pi^2}{8} - 1 = 0{,}234 \text{ (Dorn)}.$$

Da T_0 schon deswegen gross gemacht werden muss, damit die Ausschlagszeit einen hinreichenden Betrag erhält, so er-

1) E. Dorn, Wied. Ann. 17. p. 654. 1882.

2) Die Anschauung, der man wohl begegnet (vgl. z. B. Armagnat, l. c. p. 101), dass der Einfluss bei einem ungedämpften Instrument geringer sei als bei einem stark gedämpften, trifft hiernach nicht zu. Bei Anwendung einer Multiplicationsmethode freilich ist es anders.

giebt sich wegen des zeitlichen Stromverlaufes, vielleicht abgesehen von besonderen Ausnahmefällen, keine Beschränkung für die Einrichtung des Galvanometers, insbesondere gar keine für die Dämpfung.

IV. Empfindlichkeit.

Die bisherigen Resultate sind nicht auf Galvanometer mit beweglicher Spule beschränkt. Zur Besprechung der Empfindlichkeit müssen wir auf die speciellen Eigenschaften dieser Instrumente eingehen. Die Dämpfung setzt sich hier zusammen aus Spulen-, Rahmen- und Luftdämpfung. Da wir es im vorigen besonders mit starker Dämpfung zu thun hatten und da sich das Gleiche auch hier ergeben wird, so brauchen wir nur die Spulendämpfung in die Rechnung einzuführen. Dieselbe ist $p = H^2 f^2/w$, sodass ε nach (2) die Form annimmt:

$$\varepsilon = \frac{2w\sqrt{KD}}{H^2 f^2}. \tag{6}$$

Als Maass für die ballistische Empfindlichkeit E können wir den Ausdruck ansehen, der sich aus der Integration der Differentialgleichung (1) mit den Anfangsbedingungen (1a) für den ersten Ausschlag ergiebt. Benutzt man wieder die durch (5) definirte Function $F(\varepsilon)$, so erhält man den Ausdruck

$$E = -\frac{Hf}{w\sqrt{KD}} \cdot F(\varepsilon), \tag{7}$$

oder nach Einführung von (6)

$$E = \sqrt{\frac{2}{w\sqrt{KD}}} \cdot \frac{F(\varepsilon)}{\sqrt{\varepsilon}}. \tag{8}$$

Die letzte Formel ist dadurch ausgezeichnet, dass der Factor, welcher nur von ε abhängt, ein Maximum besitzt. Die Form der Function $F(\varepsilon)/\sqrt{\varepsilon}$ ist in der Figur (p. 465) durch die Curve III dargestellt. Das Maximum liegt bei $\varepsilon = 1{,}81$, d. i. $k = 8{,}0$ und ist ziemlich flach.[1]) Im Grenzfall der Aperiodi-

1) Etwa vorhandene stärkere Rahmendämpfung ändert die Lage des Maximums nicht, weil die Rahmendämpfung ebenfalls dem Quadrat der Feldstärke proportional ist und daher zwischen ε und H eine Beziehung von der Form (6) erhalten bleibt. Nur die Grösse der maximalen Empfindlichkeit wird verringert. Sie erhält den Factor $\sqrt{1-p_r/p}$, wo p_r/p das Verhältnis der Rahmendämpfung zur Gesamtdämpfung ist.

cität ($\varepsilon = 1$) weicht die Function erst um 4,9 Proc. von ihrem Maximalwert ab und ebensoviel für $\varepsilon = 3{,}3$, d. i. $k = 2{,}7$. Der Endwert für $\varepsilon = \infty$ oder $k = 1$ ist Null. Das Maximum gewinnt nun dadurch für die Empfindlichkeit Bedeutung, dass eins von den Bestimmungsstücken des Galvanometers, nämlich die Feldstärke H nur in ε und nicht in dem ersten Factor der Formel (8) vorkommt. Durch geeignete Wahl der Feldstärke kann man die Maximalbedingung erfüllen und das Kennzeichen für die Erfüllung ist eine bestimmte Grösse der Dämpfung, die ganz unabhängig ist von der Construction des Galvanometers. Es sei bemerkt, dass man für keines der Bestimmungsstücke ausser der Feldstärke eine ähnliche Bedingung erhält.

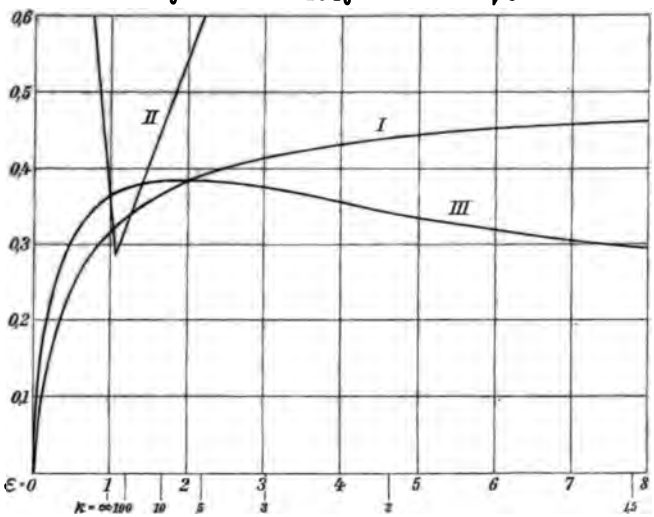
Vorausgesetzt ist hierbei, dass die günstige Feldstärke unter der praktisch erreichbaren Grenze liegt. In der That ist sie bei den üblichen Constructionen durchaus nicht übermässig hoch, wie man schon daran erkennt, dass es sehr leicht ist, weit stärkere Dämpfung als $k = 8$ hervorzubringen. Wird also durch die Feldstärke stets die günstigste Dämpfung hergestellt, so kann man durch die übrige Construction des Galvanometers die Empfindlichkeit nur insofern erhöhen, als man den ersten Factor der Formel (8) möglichst gross oder den Ausdruck $w\sqrt{KD}$ möglichst klein macht. Hierauf wollen wir nicht näher eingehen, weil wir schon jetzt die Antwort erteilen können, wie die zu Anfang aufgestellten Forderungen zu erfüllen sind.

Resultat.

Wie wir gesehen haben, kommt, insbesondere für die Dämpfung, der zeitliche Verlauf des Inductionsstosses nicht in Betracht. Die übrigen drei Forderungen, dass die Ausschlagszeit lang, die Rückkehrzeit kurz und die Empfindlichkeit gross sein soll, sind durch die drei Curven der nachstehenden Figur veranschaulicht und verlangen in Curve I und III eine grosse, in II eine kleine Ordinate. Man sieht, dass diese Forderung in der Nähe des aperiodischen Grenzzustandes am besten erfüllt ist. Wenn man auf kurze Rückkehrzeit keinen Wert legt, kann man die Dämpfung sehr stark variiren. Im anderen Fall ist man auf einen ziemlich engen Bereich beschränkt.

Da ferner sowohl Ausschlags- als Rückkehrzeit der Schwingungsdauer $T_0 = \pi\sqrt{K/D}$ proportional ist und da die Ausschlagszeit gross, die Rückkehrzeit klein sein soll, so ergiebt sich, dass man für T_0 einen mittleren Wert zu wählen hat. Im Grenzzustand ($\varepsilon = 1$) ist die Ausschlagszeit $t_1 = T_0/\pi$. Soll also t_1 nicht unter 5 Sec. herabgehen, so muss $T_0 = 5\pi$, d. h. etwa 15 Sec. sein.

$$\text{I} = \frac{t_1}{T_0}, \qquad \text{II} = \frac{t_n}{10\,T_0}, \qquad \text{III} = \frac{F(\varepsilon)}{\sqrt{\varepsilon}}.$$



Das Resultat der Betrachtung lässt sich so aussprechen:

Will man ein d'Arsonvalgalvanometer für ballistische Messungen verwenden, die eine Multiplicationsmethode nicht zulassen, so ist von einem gegebenen Galvanometertypus ein solches Instrument am günstigsten, welches bei dem durch die Versuchsanordnung bestimmten äusseren Widerstand nahe aperiodisch ist, und bei welchem die Schwingungsdauer des ungedämpft schwingenden Systems etwa 15 Sec. beträgt.

Mit einem solchen Instrument lässt sich erreichen, wenn das Dämpfungsverhältnis zwischen 30 und ∞ liegt, dass nach 5 Sec. die Umkehr erfolgt und nach weniger als 1 Min. der Ausschlag auf den fünftausendsten Teil seines Betrages zurückgegangen ist, während von der grösstmöglichen Empfindlichkeit weniger als 5 Proc. eingebüsst werden.

Die Constructionsaufgabe, die einzelnen Bestimmungsstücke des Galvanometers zu einem möglichst günstigen Modell zusammenzusetzen, ist hiervon ganz unabhängig und ist für ballistische und statische Galvanometer nach dem System von Deprez-d'Arsonval im wesentlichen dieselbe.

Verkleinerung der Empfindlichkeit.

Es ist bisher als selbstverständlich angenommen, dass bei sonst guten Eigenschaften ein Galvanometer mit möglichst hoher Empfindlichkeit am brauchbarsten ist. Will man mit geringerer Empfindlichkeit arbeiten und doch die günstigen Zeitverhältnisse, d. h. nahe aperiodische Dämpfung beibehalten, so ist es am einfachsten, einen Nebenschlusswiderstand zum Galvanometer zu legen.[1]) Dies ist bekanntlich ohne jede Rücksicht auf Selbstinductionen erlaubt, weil für die Elektricitätsmengen und Integralwerte der elektromotorischen Kraft die Kirchhoff'schen Sätze über Stromverzweigungen ebenso gelten, wie für constante Ströme und elektromotorische Kräfte.

Auch durch Verstärkung der Rahmendämpfung, während man die Gesamtdämpfung durch Einschalten von Ballastwiderstand constant hält, lässt sich die Empfindlichkeit beliebig herabsetzen (vgl. Anm. p. 463).

Einfluss einer kleinen Widerstandsänderung.

Der Zustand nahe aperiodischer Dämpfung enthält für das ballistische Galvanometer noch einen weiteren Vorteil. Bei den Messungen stören häufig, wenn nicht ein grosser Ballastwiderstand eingeschaltet ist, kleine Widerstandschwankungen, wie sie z. B. durch Erwärmung der Inductionsspule entstehen. Den Einfluss einer kleinen Widerstandsänderung auf die ballistische Empfindlichkeit erhält man aus (7) und (6) durch logarithmische Differentiation. Es ergiebt sich:

$$\frac{dE}{E} = -\frac{\vartheta^2}{\vartheta^2 - 1}\left(1 + \text{lognat}\, F(\vartheta)\right) \cdot \frac{dw}{w}.$$

---

1) Ueber zweckmässige Anordnung vgl. H. Armagnat, l. c.; W. E. Ayrton u. T. Mather, Electrician 32. p. 627. 1894; H. Sack, Elektrotechn. Zeitschr. 17. p. 587. 1896.

Das Verhältnis der relativen Empfindlichkeitsänderung zur relativen Widerstandsänderung ist also nur von der Dämpfung abhängig. Für $\varepsilon = 1$ wird es gleich $\frac{1}{3}$, für $\varepsilon = 1{,}8$, d. i. $k = 8$, wird es gleich $\frac{1}{2}$ und erreicht für $\varepsilon = \infty$, d. i. ohne Dämpfung, den Wert 1.

Im Grenzfall aperiodischer Dämpfung gehen kleine Widerstandsschwankungen nur mit dem dritten Teil ihres Betrages in die ballistischen Ausschläge ein.

Dies gilt aber, weil Formel (6) benutzt ist, nicht mehr, wenn die Rahmendämpfung einen grossen Bruchteil der Gesamtdämpfung bildet, und ebenfalls nicht, wenn die Empfindlichkeit durch Anlegen eines Nebenschlusswiderstandes verkleinert ist.

(Eingegangen 15. Juli 1902.)

11. *Ueber die elektromotorische Kraft des Ozons; von A. Brand.*

§ 1. Bei dem Zerfall des Ozons wird Wärme frei, nach Berthelot 29 600 g-Cal., wenn 1 g-Mol. (48 g) Ozon bei constantem Volumen zerfällt. Es fragt sich, ob es möglich ist, diese Desozonisirungswärme ganz oder zum Teil in elektrische Stromarbeit umzuwandeln. Diese Frage habe ich auf Vorschlag von Hrn. Prof. Warburg zu beantworten gesucht. Für seine freundliche Unterstützung möchte ich hier meinen besten Dank ausdrücken.

§ 2. Man überzeugt sich zunächst leicht, dass man aus einer Sauerstoff- und einer Ozon-Platinelektrode ein Grove'sches Gaselement herstellen kann, in welchem der Strom von der Sauerstoffelektrode durch den Elektrolyten zu der Ozonelektrode läuft. Nimmt man an, dass der an der Kathode ausgeschiedene H_2 durch O_3 zu H_2O oxydirt wird, an der Anode O_2 abgeschieden wird, andere Oxydationsproducte dort nicht entstehen, so verläuft der chemische Process im Element nach der Gleichung

$$H_2SO_4 + O_3 + H_2O = \underbrace{H_2 + O_3}_{\text{Kathode}} + \underbrace{SO_4 + H_2O}_{\text{Anode}} = \underbrace{H_2O + O_2}_{\text{Kathode}} + \underbrace{H_2SO_4 + \tfrac{1}{2}O_2}_{\text{Anode}},$$

besteht also im Endresultat lediglich im Zerfall des Ozons.

§ 3. Hiernach ist die gestellte Frage im allgemeinen zu bejahen. Um zu ermitteln, welcher Teil der Desozonisirungswärme in elektrische Arbeit umgewandelt wird, muss man die elektromotorische Kraft des beschriebenen Elementes bestimmen. Da aber die elektromotorische Kraft der O_2-Elektrode nicht constant ist, so wurde die elektromotorische Kraft der O_3- und der O_3-Elektrode gegen eine Normalquecksilberelektrode (Hg mit Mercurosulfat bedeckt) in normaler Schwefelsäure

($\frac{1}{2}$ H_2SO_4 g im Liter) gemessen. Die Versuchsanordnung war ähnlich wie bei Wilsmore.[1]) Die platinirte Platinelektrode befand sich in einem U-Rohr, das mit der Quecksilberelektrode durch einen Heber verbunden war. Beide Schenkel des U-Rohres wurden mit paraffinirten Korken verschlossen. Den Kork in dem einen Schenkel durchsetzte 1. ein Rohr, in welches der mit dem Platinblech verbundene Platindraht eingeschmolzen war; 2. ein Rohr, welches tief in den Schenkel hineinreichte und durch welches Sauerstoff bez. Ozon durchgeleitet wurde; 3. ein Rohr, durch welches das Gas in den zur Messung des Ozongehaltes bestimmten Apparat gelangte. Durch den Kork im anderen Schenkel ging der Heber hindurch. Das U-Rohr wurde in ein Gefäss gesetzt, welches entweder Wasser oder Eis enthielt. Die Flüssigkeit war durchweg Normalschwefelsäure.

Ohne Gasstrom standen die Oberflächen der Flüssigkeit in den Schenkeln des Gefässes in derselben Höhe. Mit Gasstrom stellte sich wegen des Gegendruckes im Ozonmessapparat ein Ueberdruck in dem Schenkel des U-Rohres her, in welchen der Gasstrom eintritt, sodass die Platinelektrode nur zu $\frac{1}{3}$ in die Flüssigkeit eintauchte.

Die Platinelektrode war ein spiralförmig gebogenes Blech von ungefähr 18 qcm Oberfläche, nach den Angaben von Wilsmore ausgeglüht, gereinigt und mit einer dicken Schicht von Platinmohr überzogen. Die Ableitung vermittelte ein angeschweisster Platindraht. Der Ozonmessapparat enthielt im Fall des Ozons As_2O_3; auch im Fall des Sauerstoffs blieb er, mit Wasser gefüllt, angeschlossen, sodass das Niveau der Säure in der Zelle stets das gleiche war.

Das Ozon wurde in bekannter Weise mittels einer Kolbe-Berthelot'schen Ozonisirungsröhre durch ein Inductorium erzeugt. Der aus einer Elkan'schen Bombe entnommene Sauerstoff wurde aus einem Gasometer durch Natronkalk in die Ozonisirungsröhre geleitet. Der Ozongehalt konnte durch Veränderung des Primärstromes im Inductorium variirt werden. Die elektromotorische Kraft wurde durch die Compensationsmethode gemessen. Der Strom fliesst vom Hg durch den Elektrolyten zur O_2- oder O_3-Elektrode.

1) N. T. M. Wilsmore, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**. p. 291. 1900.

§ 4. Die elektromotorische Kraft e_{O_2} der O_2-Elektrode gegen die Hg-Elektrode ergab sich bald nach Ansetzen der Zelle nach 5—6 Stunden Durchleiten von O_2 zu 0,358 Volt bei 17° und änderte sich nicht bei Abkühlung auf 0°.

§ 5. Nun wurde der O_2 ozonisirt und die elektromotorische Kraft e_{O_2} der Ozonelektrode gegen die Hg-Elektrode gemessen. Sie ergab sich in drei Versuchen bei 17° bez. zu 0,881, 0,883, 0,888. Beim Beginn des Ozonstromes stieg die elektromotorische Kraft rasch an, erreichte nach 10—30 Minuten ungefähr 0,8 Volt, nahm allmählich zu und blieb nach 3—4 Stunden auf einem constanten Wert stehen. Der erste schnelle Anstieg der elektromotorischen Kraft fand um so schneller statt, je öfter die Behandlung mit Ozon wiederholt wurde.

§ 6. Bei den folgenden Versuchen wurde der Ozongehalt des aus dem Apparat austretenden Gases durch Titriren mit As_2O_3 bestimmt. Es ergab sich:

17°	Ozon in Volumenproc.	0,69	1,25	3,44	5,45
	Elektromotorische Kraft	0,836	0,867	0,922	0,916
0°	Ozon in Volumenproc.	0,75	1,00	4,46	5,15
	Elektromotorische Kraft	0,883	0,907	0,949	0,950

Nach diesen Versuchen nähert sich die elektromotorische Kraft mit steigendem Ozongehalt einem Grenzwerte, welcher bei den obigen Versuchen bei 17° 0,919, bei 0° 0,950 Volt ist, bei 0° also um 0,031 Volt höher als bei 17°.

§ 7. Als hierauf wieder Sauerstoff anstatt Ozon durch die Zelle geleitet wurde, blieb nach mehrstündigem Durchleiten die elektromotorische Kraft auf dem Werte 0,249 stehen. Die O_2-Elektrode ist also nach der Behandlung mit Ozon um 0,109 Volt anodischer geworden. Die Platte wurde alsdann frisch platinirt. Es ergab sich der Grenzwert e_{O_2} bei höherem Ozongehalt bei

17°	0,859	0,839
0°	0,890	0,871
Diff.	0,031	0,032

Bei diesen Versuchen wurde die Zelle, nachdem bei 17° die constanten Werte erreicht waren, in Eis gesetzt. Die

Temperaturvariation ergab sich wie früher, aber e_{O_3} ist erheblich kleiner als im Versuche des § 6. Die elektromotorische Kraft der O_3-Elektrode scheint nach diesen und anderen Versuchen von der Beschaffenheit der Platinirung abzuhängen. Die einzige Gesetzmässigkeit, welche dabei bemerkt wurde, besteht darin, dass eine Elektrode um so grössere Werte als O_3-Elektrode giebt, je kleinere sie als O_2-Elektrode aufweist. Für eine blanke Platinplatte ergab sich bei Zimmertemperatur $e_{O_2} = 0{,}193$, $e_{O_3} = 0{,}978$.

§ 8. Nach dem Ergebnisse des § 7 wird es nur möglich sein, für eine bestimmte Platinirung einen bestimmten Wert der gesuchten Differenz $e_{O_3} - e_{O_2}$ festzulegen, und auch dies nur in dem Falle, dass es gelingt, für die als O_2-Elektrode benutzte Platte vor und nach der Behandlung mit Ozon denselben Wert der elektromotorischen Kraft e_{O_2} zu erhalten. Dass dies bei den bisherigen Versuchen nicht der Fall war, konnte daher rühren, dass sich nach der Behandlung mit Ozon andere Oxydationsproducte gebildet hatten, wie sie an der Anode durch Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure entstehen, nämlich H_2O_2 und $H_2S_2O_8$. Um dies zu prüfen, wurde die mit Ozon behandelte Flüssigkeit von Ozon durch Auskochen befreit und darauf mit Jodkalium und Stärke untersucht. Es wurde eine Spur oxydirender Substanz nachgewiesen, aber so wenig, dass man nicht unterscheiden konnte, ob H_2O_2 oder $H_2S_2O_8$ gegenwärtig war. Diese Reaction hatte Hr. Dr. Wolfes die Güte, für mich zu machen.

Wilsmore giebt an, dass in der Flüssigkeit nach Behandlung nicht mit Ozon, sondern nur mit Sauerstoff nach 3—4 Tagen H_2O_2 nachgewiesen werden konnte.

Es war nun der Einfluss dieser Körper auf die elektromotorische Kraft in Betracht zu ziehen. H_2O_2 zur Flüssigkeit der Sauerstoffelektrode hinzugefügt macht dieselbe nach Wilsmore anodischer um 0,09—0,12 Volt.

Richarz[1]) fand die elektromotorische Kraft einer in eine Lösung von $H_2S_2O_8$ tauchenden Elektrode gegen eine Quecksilberelektrode gleich 0,75 hohe Daniell. Ich selbst fand, indem

1) F. Richarz, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 18. 1889.

die $H_2S_2O_8$ enthaltende Flüssigkeit durch Elektrolyse hergestellt und durch Auskochen von Ozon befreit wurde, jene elektromotorische Kraft in meinem Apparat gleich 0,7 Volt. Als ich dann Ozon durchleitete, stieg die Kraft bis 0,857 Volt. Die elektromotorische Kraft der Ozonelektrode in normaler Schwefelsäure ergab sich vor und nach der Behandlung mit $H_2S_2O_8$ bez. zu 0,843 und 0,861.

Doch handelt es sich nach dem obigen um den Einfluss einer sehr kleinen Menge von $H_2S_2O_8$. Eine solche, der Flüssigkeit um die O_2-Elektrode hinzugefügt, ergab die elektromotorische Kraft der O_2-Elektrode gleich 0,413; noch weniger, so wenig, dass eben noch die Reaction mit KJ bemerkbar war, 0,345. Die kleine, bei den Ozonversuchen gegenwärtige Menge von $H_2S_2O_8$ hat daher nur einen kleinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft.

§ 9. Jedenfalls schien es nach diesen Versuchen angezeigt, die Elektrode, wenn sie nach der Behandlung mit Ozon wieder als Sauerstoffelektrode dienen sollte, vorher mit frischer, ungebrauchter Flüssigkeit zu spülen, was in dem U-Rohr selbst geschah. So wurde für zwei Platinirungen je eine Reihe von Versuchen gemacht, wobei die Elektrode abwechselnd als O_2- und O_3-Elektrode diente. Die Versuche beziehen sich auf hohen Ozongehalt.

Erste Platinirung.

17°	e_{O_2}	0,404		0,355	
	e_{O_3}		0,816		0,839
0°					0,871

Zweite Platinirung.

17°	e_{O_2}	0,384		0,370	0,359	
	e_{O_3}		0,833	0,859		0,872
0°				0,890		

Im Mittel ergiebt sich:

	Erste Platinirung		Zweite Platinirung
$e_{O_3} - e_{O_2}$	0,448	17°	0,484
	0,480	0°	0,515

Gesamtmittel für diese Platinirungen:

$$e_{O_3} - e_{O_2} = 0{,}466 \quad 17^\circ$$
$$0{,}498 \quad 0^\circ$$

§ 10. Legt man demnach dem Gaselement des § 2 die elektromotorische Kraft $e_{O_3} - e_{O_2} = 0{,}5$ Volt bei 0° bei, so liefert dasselbe beim Durchgang von 1 Coulomb eine elektrische Arbeit gleich 0,5 Joule.

Andererseits macht 1 Cb

$$1{,}046 \cdot 10^{-4}\,\text{g} \quad \text{oder} \quad \frac{1{,}046 \cdot 10^{-4}}{2{,}02}\,\text{g-Mol.}$$

Wasserstoff frei, welche in der fraglichen Zelle ebenso viele Ozonmolecüle desozonisiren. Die Desozonisirungsarbeit beträgt also für 1 Cb

$$\frac{1{,}046 \cdot 10^{-4}}{2{,}02} \cdot 29\,600 \cdot 4{,}189 = 0{,}642 \text{ Joule.}$$

Es kann also ein beträchtlicher Teil der Desozonisirungsarbeit als elektrische Arbeit erhalten werden, ein um so grösserer, je tiefer die Temperatur.

Von reversibler Wärmeentwickelung ist bei diesen Ueberlegungen abgesehen.

§ 11. Nach Wilsmore l. c. ist bei Anwendung platinirter Platinplatten die elektromotorische Kraft des H_2–O_2-Elementes 1,07 Volt; nach dem Vorstehenden die elektromotorische Kraft des H_2–O_3-Elementes 1,536 bei 17° und 1,568 bei 0°.

Nach Fromme[1]) ist die elektromotorische Kraft der Polarisation platinirter Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure 1,81. Zu diesem Wert trägt also teilweise die Gegenwart von Ozon, teilweise, nach den Ergebnissen von Richarz, die Gegenwart von Ueberschwefelsäure bei.

Berlin, Phys. Inst., 13. Juni 1902.

Nach der Veröffentlichung dieser Arbeit in den Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhielt ich

1) C. Fromme, Wied. Ann. 38. p. 362. 1889.

Kenntnis von einer Arbeit des Hrn. Gräfenberg[1]) über denselben Gegenstand (Ueber das Potential des Ozons). Die elektromotorische Kraft des O_3–O_2-Elementes mit verdünnter Schwefelsäure ist nach den Versuchen des Hrn. Gräfenberg 0,56 Volt; die Concentration der von ihm benutzten Schwefelsäure war wohl doppelt so gross als die Concentration der von mir benutzten.

1) L. Gräfenberg, Zeitschr. f. Elektrochem. 8. p. 297. 1902.

(Eingegangen 11. Juli 1902.)

12. *Eine neue Bestimmung von Capillaritätsconstanten mit Adhäsionsplatten; von W. Gallenkamp.*

Zu den physikalischen Grössen, über welche schon seit langer Zeit und namentlich in den letzten Jahrzehnten lebhaft hin und her gestritten ist, und welche das grosse Heer der Physiker immer wieder in zwei Lager teilen, gehört der Randwinkel, den die Oberfläche einer Flüssigkeit mit einer sie irgendwie begrenzenden Fläche eines festen Körpers bildet. Die Einen — und dies ist die bei weitem grössere Zahl der Physiker — setzen ihn, allerdings willkürlich, gleich Null, die Anderen — so namentlich Quincke — geben ihm einen endlichen Wert.

Eine zweifellose Methode zur directen Bestimmung seiner Grösse giebt es nicht und doch beruht jede der bisherigen Bestimmungen der Capillaritätsconstanten auf der Kenntnis seiner Grösse. Es bleibt also nichts anderes übrig, als auf die verschiedensten Methoden, die alle in anderer Weise den Randwinkel berücksichtigen, dieselbe Grösse, z. B. die Capillaritätsconstante des Wassers zu bestimmen und die erhaltenen Resultate miteinander zu vergleichen. Bisher hat man nun hauptsächlich auf zwei verschiedene Arten jene Bestimmungen ausgeführt. Man hat einerseits die Steighöhen der Flüssigkeiten in engen Röhren ermittelt, andererseits die Grössenverhältnisse von Tropfen bez. Blasen gemessen, welche aus bez. in der betreffenden Flüssigkeit gebildet wurden. Durch Combination dieser Messungen kam eben Quincke zu dem Resultat der Festsetzung eines endlichen, nicht unbeträchtlichen Wertes für den Randwinkel, während andere wieder die unendliche Kleinheit desselben eben daraus folgern zu müssen glaubten.

Nun existirt aber noch eine Methode, die fraglichen Grössen zu beobachten und zu bestimmen, eine Methode, die

bisher nur sehr selten angewandt ist, was in der Umständlichkeit und Ungenauigkeit der Beobachtungen wohl seinen ausreichenden Grund findet. Trotzdem versuchte ich es noch einmal, auf diesem Wege zu einer Lösung der Frage zu gelangen.

Die Methode, die ich meine, beruht auf dem bekannten Experiment der Adhäsionsplatten und besteht darin, dass man das Gewicht der durch eine solche horizontal schwebende Platte bis zu einer bestimmten Höhe über das Niveau gehobenen Flüssigkeitsmenge bestimmt und daraus die fraglichen Constanten berechnet.

Der erste, der diese Messungen mit genügender Genauigkeit vornahm, war Gay-Lussac.[1]) Seine Versuche gingen dahin, das Maximalgewicht der von einer kreisförmigen Platte von 118,366 mm Durchmesser getragenen Flüssigkeitsmenge zu bestimmen, d. h. das Gewicht, welches bei langsamem Auflegen auf die Waagschale gerade im stande war, die an dem anderen Arm der Waage hängende Platte von der Flüssigkeit loszureissen. Er operirte mit einer Glas- und einer Kupferscheibe von obigen Dimensionen, und fand folgende Werte für verschiedene Flüssigkeiten:

Flüssigkeit	Spec. Gewicht μ	Gewicht p
Wasser bei 8,5° C.	1	59,10 g
Alkohol bei 8,5° C.	0,8196	31,08
Alkohol bei 10° C.	0,8595	32,87
Alkohol bei 10° C.	0,9415	37,15
Terpentinöl bei 8° C.	0,8694	34,10

Poisson giebt eine Formel für derartige Fälle, aus welcher sich die Capillarconstante a^2 entnehmen lässt. Bedeutet nämlich p das oben definirte Gewicht, μ das specifische Gewicht der Flüssigkeit und r den Radius der angewandten Platte, so findet Poisson unter der Annahme den Randwinkel, also in diesem Fall den Winkel, den die Flüssigkeits-

1) Gay-Lussac's Versuche in La Place, Supplément à la Theorie de l'Action capillaire. II. Suppl. 3. p. 10. Buch der Méc. cél.; A. Wüllner, Lehrbuch d. Experim.-Physik 1. p. 305. 1882.

oberfläche mit der unteren Fläche der Platte bildet, gleich Null setzen zu dürfen:

$$a = \frac{p}{\pi \mu r^2 \sqrt{2}} \left(1 + \frac{\pi \mu a^2 r}{3p}\right).$$

Hiernach berechnet sich aus den Gay-Lussac'schen Versuchen:

für Wasser von 8,5° C.: $a^2 = 15{,}059$
für Wasser von 20° C.: $a^2 = 14{,}5$

Ferner existirt noch eine Arbeit von Buys Ballot[1]) über diesen Gegenstand. Auch er belastete die eine Waagschale so weit, dass die an der anderen horizontal schwebende Platte sich eben von der Flüssigkeit trennte. Seine Methode bietet sonst keine besonderen neuen Eigentümlichkeiten. Er giebt folgende Resultate für Wasser von 20° C.:

Gewicht p	Grösse der Platte qmm	a^2
13,92	2500	14,30
13,81	2463	14,60

oder im Mittel $a^2 = 14{,}45$.

Diese beiden Arbeiten sind die hauptsächlichsten in unserer Frage, soweit es sich um genaue Messungen handelt.

Ich unternahm es, da diese Art der Bestimmung von Capillaritätsconstanten fast ganz in Vergessenheit geraten war, von neuem eine Untersuchung darüber anzustellen, wie weit die Methode für exacte Messungen brauchbar ist; eventuell eine Modification an derselben anzubringen, die sie zu solchen befähigt, und so von ganz anderer Seite die oben erwähnte Frage in Angriff zu nehmen.

Zunächst versuchte ich so viel als möglich die ursprüngliche Methode beizubehalten.

Die dazu benutzte leidlich empfindliche Waage stand auf einem tief fundirten Steinpfeiler, sodass sie vor stärkeren Erschütterungen durch vorüberfahrende Wagen, Gehen im Hause und Zimmer u. s. w. gesichert war. Die benutzte Platte war eine Kupferscheibe, deren Durchmesser an verschiedenen Stellen mit einem aufgelegten, genau geteilten gläsernen Maassstab und

1) Buys Ballot, Pogg. Ann. 71. p. 177.

Ablesung mittels Lupe übereinstimmend zu 129,40 mm gefunden wurde. Dieselbe war fein matt und völlig eben geschliffen; der untere Rand, auf den es ja hierbei ankommt, zeigte eine ununterbrochene scharfe Linie. Um die Platte in jeder Höhe genau horizontal stellen zu können, hing sie mittels dreier eingeschraubter Häkchen an einem Gehänge von drei feinen Platindrähten, deren jeder wieder in eine feine Schraube endigte, sodass er durch Heraus- oder Hereinschrauben in die an dem Aufhängering drehbar befestigte Mutter verkürzt oder verlängert werden konnte (Fig. 1).

Die Horizontalität der Platte wurde geprüft durch eine aufgesetzte Dosenlibelle. Dabei war es wichtig, diese Libelle genau auf die Mitte der Platte zu setzen, um die Drähte möglichst gleichmässig zu belasten und die Platte beim Hochheben stets horizontal zu halten. Deshalb waren auf der letzteren Marken angebracht, welche jene Centralstellung der Libelle jedesmal leicht und sicher vornehmen liessen. Die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich in einer kreisrunden flachen Schale, die hinreicheud breit und tief war, um jeden störenden Einfluss der Wände derselben auf die Platte fernzuhalten. Insbesondere wurde darauf geachtet, dass die Platte jedesmal in der Mitte der Schale schwebte, und ringsherum sich ein mindestens 2 cm breiter Flüssigkeitsring befand, dessen Oberfläche vollkommen horizontal war, was sich an der deutlichen, unverzerrten Spiegelung draussen befindlicher Gegenstände leicht beurteilen liess. Auf jeden Fall musste vermieden werden, dass die an der Platte verursachte Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche direct überging in die wiederum durch die Wände der Schale hervorgerufene, was beträchtliche Fehler bewirkt hätte. Durch Zu- und Abgiessen von Flüssigkeit liess sich jedesmal erreichen, dass im Moment des Abreissens der Platte der Zeiger der Waage auf dem Nullpunkte derselben einspielte.

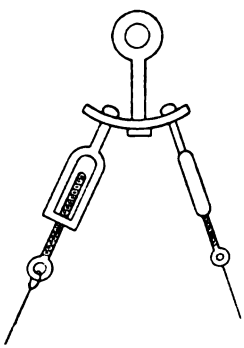


Fig. 1.

Da die ganze Methode ein vollständig erschütterungsfreies Operiren erfordert, so versuchte ich das successive Auflegen

von Gewichten, das unabweislich jedesmal eine Erschütterung bewirkt, zu ersetzen durch andere Operationen, die ganz allmählich und nicht sprung- oder stossweise die eine Waagschale beschwerten. Zunächst glaubte ich durch Zuströmenlassen von ganz feinem Sand meinen Zweck erreichen zu können, kam jedoch infolge des unregelmässigen Funktionirens einer derartigen Einrichtung davon zurück. Auch der Gedanke, durch allmähliches Absaugenlassen von Wasser von der anfänglich zu schwer belasteten Schale, an der die Platte hing, deren Gewicht langsam und stetig zu erleichtern, liess sich in Wirklichkeit nicht durchführen, da die Adhäsion des Wassers an der wenn auch noch so feinen Abflussröhre zu grosse Störungen bewirkte. Schliesslich blieb ich bei der folgenden Methode stehen: In den einen Hals einer dreifach tubulirten Flasche war ein kleines Gummigebläse, in den zweiten ein Quecksilbermanometer, in den dritten eine an einem Ende sehr lang und dünn ausgezogene Glasröhre eingesetzt, deren anderes Ende bis auf den Boden der mit Wasser gefüllten Flasche reichte. Die Spitze dieser sehr feinen Capillarröhre befand sich ca. 2 mm über einem Uhrgläschen, welches auf der einen Waagschale einen Teil des die gehobene Flüssigkeitsmenge equilibrirenden Gewichtes bildete. Wurde durch das Gebläse die Luft im Inneren der Flasche comprimirt, so wurde aus dem engen Capillarrohr in ganz kleinen, 2—3 mg wiegenden Tropfen das Wasser aus der Flasche in das Uhrgläschen gepresst und zwar so lange, bis infolge der nun wachsenden Belastung die Platte sich von der Flüssigkeit trennte, worauf die Tropfcapillare schnell zur Seite geschoben und das ausgeflossene Quantum Wasser sofort gewogen wurde. Durch mehr oder minder starke, am Manometer ablesbare Compression der Luft konnte die Geschwindigkeit des Zutropfens beliebig regulirt und damit die Erschütterung auf das geringste Maass reducirt werden. Da die zur Untersuchung dienende Platte aus dem leicht angreifbaren Kupfer bestand, so beschränkte ich meine Versuche mit derselben auf Wasser, umsomehr, als ich damals eine andere Methode fand, welche diese Untersuchungen zweifelloser und exacter auszuführen gestattete.

Im ganzen führte ich 48 verschiedene Messungen aus,

die für jene Kupferplatte von 129,40 mm Durchmesser eine Maximalbelastung von 70,072 bis 70,747, im Mittel von 70,380 g ergaben — dabei ergaben 14 Messungen Werte zwischen 70,07 und 70,2, vier Messungen zwischen 70,6 und 70,75, die übrigen 30 Messungen also zwischen 70,3 und 70,5 — während die Temperatur 15—23° C., im Mittel 19° C. betrug. Daraus berechnet sich nach der oben angeführten Poisson'schen Formel

$$a^2 = 14{,}732.$$

Es wird auffallen, dass ich aus den so stark differirenden Gewichten und den sehr verschiedenen Temperaturen einfach das Mittel genommen habe. Es liess sich zwar im allgemeinen eine Steigerung der Gewichte, also eine Vergrösserung von a^2 mit dem Sinken der Temperatur constatiren, doch war dieselbe eine viel zu unregelmässige, um sie rechnerisch berücksichtigen zu können. Das ist ja bei den Messungen mit Adhäsionsplatten das Störende, dass man die Temperaturbestimmung absolut nicht in der Hand hat. Es ist nicht möglich, der Flüssigkeit und der Platte eine andere Temperatur als die des Beobachtungsraumes zu geben, ohne in der Flüssigkeit Convectionsströme zu erzeugen, welche jede Messung illusorisch machen. Ausserdem würde es auch nichts nützen, die Temperatur des Flüssigkeitsinneren zu kennen, da durch die Verdunstung die Oberflächenschichten der Flüssigkeit, auf die es ja bei allen Capillarerscheinungen einzig und allein ankommt, sich abkühlen; die Versuchstemperatur ist also jedenfalls tiefer zu setzen als die wirklich beobachtete; wie weit, lässt sich bei der wechselnden Temperatur und Feuchtigkeit des Beobachtungszimmers gar nicht absehen. Der Umstand, dass allein die Oberflächenschichten in Frage kommen, erklärt auch, warum der wechselnde Zustand der Reinheit der Luft im Zimmer sich so bemerkbar macht. Wird während der Versuche in demselben Raum eine Flasche mit Aether oder Terpentin geöffnet, so machen sich diese Substanzen, kaum durch den Geruch wahrnehmbar, schon in einer merklichen Erniedrigung des Gewichtes fühlbar. Ein kleiner Versuch überzeugte mich von der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Platte gegen solche Störungen. War die letztere noch etwas unterhalb ihrer kritischen Stellung, sodass vielleicht

noch 1—2 g an der Maximalbelastung fehlten, und öffnete man ungefähr einen Meter über der Platte eine Flasche mit Aether, sodass etwas Aetherdampf hinabsinken konnte, so riss im selben Moment, wo der Aetherdampf die Wasserfläche berührte, was man an einer ganz leichten Kräuselung derselben beobachten konnte, die Platte mit Heftigkeit ab, wie von einer unsichtbaren Kraft fortgeschleudert.

Solche durch nichts zu vermeidende Störungen — man müsste denn ausserordentlich complicirte Einrichtungen anwenden, wie sie mir nicht zu Gebote standen — lassen es begreiflich erscheinen, wenn ich die Genauigkeit der einzelnen Messungen ersetzte durch das Mittel aus einer grösseren Anzahl derselben.

Nach dem eben Gesagten wären nun die Aussichten, ein brauchbares Resultat zu erhalten, trotzdem sehr gering gewesen, wenn ich nicht auf Anregung von Helmholtz an jener ursprünglichen Methode eine Modification angebracht hätte, die sofort zwei wesentliche Vorteile vor jener bot.

Das Princip der im Folgenden nun geprüften und angewandten Methode ist dies: Bei der vorigen Versuchsanordnung wurde die Platte durch das Gegengewicht soweit in die Höhe gehoben, bis die Flüssigkeit unter der Platte sich einschnürte und nach der Mitte zusammenging. Dabei wurde bei der Berechnung angenommen, dass der Winkel, welchen die Flüssigkeitsoberfläche mit der Platte bildete, gleich Null wäre, eine Annahme, die von vornherein ganz willkürlich und durch nichts zu beweisen war. Würde es nun gelingen, diesen Winkel bei der Maximalhöhe oder überhaupt bei einer beliebigen Höhe der Platte direct zu messen, so würde damit eine Modification der Methode gegeben sein, welche dieselbe von jeder hypothetischen zweifelhaften Annahme befreite. Diesen Winkel zu messen ist aber möglich, wenn er 90° beträgt, und zwar in folgender Weise: Die Oberfläche der gehobenen Flüssigkeitssäule ist eine Rotationsfläche von stetiger Krümmung. Dieselbe besitzt einen unendlich schmalen Ring, in dem die Oberfläche senkrecht zur horizontalen oder Niveauebene steht. Auf diesem kleinen Stück würde sie also wie ein senkrecht stehender Spiegel wirken und horizontal einfallendes Licht horizontal zurückwerfen. Lässt man die Platte

von ihrer Maximalhöhe tiefer und tiefer heruntersinken, so rückt jener schmale Ring immer höher hinauf, bis er schliesslich bei einer bestimmten Stellung der Platte gerade den Rand derselben berührt. Jetzt steht also die Oberfläche der Flüssigkeit an diesem Rande vertical oder, da die Platte vollkommen horizontal hängt, senkrecht zu dieser, d. h. der Winkel zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Platte ist gleich 90°.

Beleuchtet man also die Platte und die gehobene Flüssigkeitssäule mit horizontal einfallendem Licht, und beobachtet durch ein ebenfalls horizontal gestelltes Fernrohr oder Mikroskop, bei welcher Belastung dies horizontal einfallende Licht gerade am Rande der Platte wieder horizontal in das Beobachtungsinstrument zurückgespiegelt wird, so hat man alle erforderlichen Grössen experimentell bestimmt, die nach der ursprünglichen Methode teilweise nur hypothetisch angenommen wurden. Eine ähnliche Methode, um bei Tropfen oder Luftblasen die Stelle der grössten Ausbauchung zu finden, wo auch die Oberfläche vertical steht, hat E. Sieg[1]) angewendet.

Neben einem derartigen, ungemein wichtigen theoretischen Vorteil hat diese Untersuchungsweise auch einen praktischen Vorzug vor der ursprünglichen. Während nämlich dort im kritischen Moment, in dem die Platte eben abreissen würde, die geringste Störung den ganzen Versuch vergeblich gemacht haben lässt, in dem sie eben die Platte vorzeitig zur Trennung von der Flüssigkeit veranlasst, kann bei unserer neuen Methode die Platte ruhig um ihre kritische Stellung hin und her oscilliren, da sie über oder unter derselben immer mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt, man also beliebig lange durch Vergrösserung und Verkleinerung der Belastung den Plattenrand und jene spiegelnde Linie näher und näher zur Deckung bringen kann.

Die Formel zur Berechnung der Beobachtungsresultate können wir mit einigen Aenderungen aus Kirchhoff's Mechanik entnehmen.

Bedeutet p das Gewicht der gehobenen Flüssigkeit, μ das specifische Gewicht derselben, z_0 die Höhe der gehobenen Flüssigkeit, r den Radius der Adhäsionsplatte, ϑ_0 den Winkel

1) E. Sieg, Inauguraldissertation. Berlin 1887.

zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der unteren Plattenebene, und A_{12} eine Constante, die „mit der Grösse der Berührungsfläche multiplicirt das Potential der Capillarkräfte giebt", so können wir die Kirchhoff'sche Formel schreiben:[1])

$$0 = -p.g. + g.\mu.z_0\pi.r^2 + A_{12}.2\pi r..\sin\vartheta_0.$$

Nun ist ϑ_0 in unserem Fall, wie ich nochmals betonen will, experimentell ermittelt, gleich 90° und A_{12} nach Kirchhoff (l. c. p. 150) gleich $a^2 g\mu/2$, wo a^2 die bekannte Capillarconstante bedeutet. Es wird also:

$$0 = -p.g + g\mu z_0\pi r^2 + \pi r a^2 g\mu.$$

Für die Höhe z_0 giebt Kirchhoff[2])

$$z_0 = \pm a\sqrt{2}\sin\frac{\vartheta}{2}\left\{1 - \frac{a}{3r\sqrt{2}}.\frac{1 \pm \cos^3\frac{\vartheta}{2}}{\sin^2\frac{\vartheta}{2}}\right\}.$$

In unserem Fall wird dies:

$$z_0 = -a\sqrt{2}\sqrt{\tfrac{1}{2}}\left\{1 - \frac{a}{3r\sqrt{2}}.\frac{1-\sqrt{\tfrac{1}{2}}^3}{\tfrac{1}{2}}\right\},$$

$$= -a\left\{1 - \frac{a}{3r\sqrt{2}}(1-\sqrt{\tfrac{1}{2}}^3)\right\}.$$

Setzen wir diesen Wert von z_0 in unsere obige Gleichung ein, so resultirt:

$$0 = -pg - g\mu\pi r^2\left\{a - \frac{2a^2}{3r\sqrt{2}}(1-\sqrt{\tfrac{1}{2}}^3)\right\} + \pi r a^2 g\mu,$$

$$= -pg - g\mu\pi r^2\left\{a - \frac{2a^2}{3r\sqrt{2}} + \frac{a^2}{6}\right\} + \pi r a^2 g\mu,$$

$$= -pg - g\mu\pi r^2 a + g\mu\pi r a^2\left\{\frac{2}{3\sqrt{2}} - \tfrac{1}{6} + 1\right\},$$

$$= -\frac{p}{\mu\pi r} - ar + a^2\left\{\frac{2\sqrt{2}+5}{6}\right\}.$$

Hieraus lässt sich dann a bez. a^2 leicht berechnen.

Zur praktischen Durchführung des eben erläuterten Principes wird folgende Versuchsanordnung gewählt.

---

1) G. Kirchhoff, Mechanik p. 147. Formel 23.
2) G. Kirchhoff, l. c. p. 159. Formel 24.

Als Adhäsionsplatte wurde, da sie für verschiedene Flüssigkeiten, auch Säuren, benutzt werden sollte, diesmal nicht die Kupferplatte genommen, sondern eine Glasscheibe, die von Schmidt & Hänsch in Berlin auf das sorgfältigste kreisrund geschliffen wurde und im übrigen vollkommen eben war. Auch hier wurde besonders darauf geachtet, daß der untere Rand haarscharf und ununterbrochen verlief. Kamen dennoch kleine Sprünge oder andere Beschädigungen in denselben, so wurde die Platte von neuem abgeschliffen. Dies zeigte sich zweimal im Verlauf der Versuche notwendig, wodurch der ursprüngliche Durchmesser von 129,40 auf 124,10 und 120,00 mm reduzirt wurde. Mit der empfindlichen Waage, deren Mittelsäule sich diesmal beliebig heben und senken und in jeder Höhe feststellen liess, war die Platte wieder durch das oben beschriebene Gehänge verbunden. Auch hier wurde die Horizontalität mittels einer Dosenlibelle geprüft, deren Stellung ich wieder durch auf dem Glase angebrachte Marken genau central fixirte. Denn nur unter dieser Bedingung war die Beobachtung an mehreren Stellen der Platte, aus denen dann das Mittel zu nehmen war, überflüssig, und konnte man sich auf eine einzelne beschränken.

Das Gefäss, das die Flüssigkeiten aufnahm, war diesmal eine flache, circa 5 mm hohe Glasschale, um nicht zu viel Flüssigkeit jedesmal zu gebrauchen. Der störende Einfluss der Wände war auch hier durch hinreichend grosse Breitendimensionen vermieden. Der Beobachtungsapparat setzte sich folgendermaassen zusammen. Beobachtet wurde durch ein mittels Libelle und Fussschrauben horizontal zu stellendes Mikroskop von circa 40maliger Vergrösserung, an dessen Stativ seitlich ein in passenden Führungen nach allen Seiten beweglicher horizontaler Spalt angebracht war. Derselbe konnte in genau gleicher Höhe mit der Mitte des Objectives, also in gleicher Horizontalebene mit der Axe des Mikroskopes gebracht werden (Fig. 2). Dieser Spalt wurde von hinten durch eine kleine Gasflamme erleuchtet, deren hellster Teil sich auch wieder in gleicher Höhe mit dem Spalt und dem Objectiv befand. Diese Anordnung bedingte also, dass nur horizontales Licht ausgesandt und beobachtet werden konnte. Besondere Versuche überzeugten mich übrigens, dass, wenn

nur die Mikroskopaxe und der Spalt in gleicher Horizontalebene sich befanden, ich die Flamme ganz dicht an den Spalt bringen konnte, und nicht nötig hatte, wie Sieg (l. c.) es angiebt, dieselbe in verdunkeltem Zimmer in einigen Metern Entfernung durch Vermittelung comunicirender Röhren in gleicher Höhe aufzustellen. Dadurch hatte ich den Vorteil, der grösseren Intensität und damit der Möglichkeit, im hellen Zimmer operiren zu können. Das Mikroskop wurde zur Beobachtung in die erforderliche Nähe zum Plattenrand gebracht und dasselbe, bez. die Beleuchtungsflamme so lange verschoben, bis der erleuchtete Spalt von der Flüssigkeitsoberfläche in das Mikroskop zurückgespiegelt wurde, und durch Belastung der anderen Waagschale die Platte so weit gehoben oder gesenkt, dass das immer als feine scharfe Lichtlinie erscheinende Bild des Spaltes mit dem Rande der Platte zur Deckung gebracht wurde. Dabei war vorher durch Heben des Wagebalkens, der Platte oder des Mikroskopes alles so regulirt worden, dass diese kritische Stellung der Platte erfolgte, wenn der Zeiger der Waage auf dem Nullpunkt derselben stand. Zu bemerken ist noch, dass, da die Beleuchtung und Beobachtung nicht durch das unreine verzerrende Glas der Schale hindurch erfolgen konnte, die Platte so hoch über die letztere gehoben werden musste, dass ihr unterer Rand über den Rand der Schale hinüber sichtbar blieb.

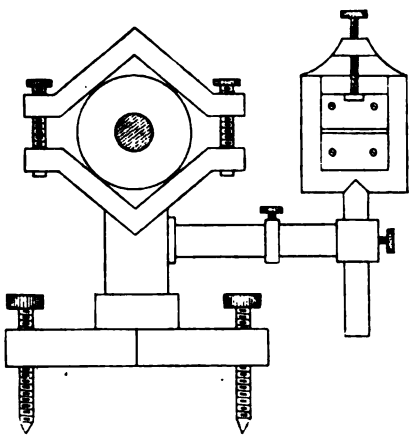


Fig. 2.

Was die übrigen Vorsichtsmaassregeln betrifft, so will ich erwähnen, daß die Platte jedesmal, wenn sie längere Zeit an der Luft gelegen hatte, gründlich mit Salpetersäure, Aether, Alkohol und reinem Wasser behandelt wurde, um ihr jede Spur einer fettigen Verunreinigung, die ja am störendsten

wirkt, zu nehmen. Meistens wurde sie indes nach beendigten Versuchen in reinem Wasser abgespült und bis zur nächsten Messung in demselben belassen. Ausserdem wurde sie vor der Benutzung jedesmal 5—6 mal mit der zu untersuchenden Flüssigkeit abgespült und einige Zeit darin gelassen, ehe zu den definitiven Messungen geschritten wurde. Auch bei diesen wurde wiederholt neue Flüssigkeit benutzt, und nur die letzten Beobachtungen berücksichtigt, die längere Zeit unter sich gleiche Werte zeigten.

Einen störenden Einfluss der Beleuchtungsflamme durch einseitige Temperaturerhöhung konnte ich nicht constatiren, wenn dafür gesorgt war, dass alle unnötigen Licht- und Wärmestrahlen durch passend gestellte Schirme abgeblendet wurden.

Was oben über die Empfindlichkeit der Oberfläche gesagt ist, gilt natürlich auch hier, wenn auch nicht in dem Maasse, da, wie schon gesagt, momentane Störungen hier nicht den schädlichen Einfluss haben wie dort. Auch das über die Temperatur Gesagte gilt hier unverändert. Deshalb wurden die constantesten Resultate auch im Winter erhalten, wo in dem geheizten Zimmer an den verschiedenen Tagen eine gleichmässigere Temperatur herzustellen war als im Sommer. Die Zimmertemperatur betrug dann immer 19—20° C.

Was schliesslich die Empfindlichkeit und die Fehlergrenzen der Methode anbetrifft, so sei folgendes erwähnt. Die Genauigkeit der Messungen hängt in erster Linie von der Empfindlichkeit der Waage und der Vergrösserung des Mikroskopes ab. Der letzteren werden aber durch die Anordnung der Versuche, welche eine bei starker Vergrösserung nötige grosse Annäherung an die Platte verbietet, sehr bald Grenzen gesetzt.

Die Durchführung der Rechnung lässt am einfachsten die Fehlergrenzen erkennen.

Ist z. B. $r = 60$ mm und $\mu = 1{,}000$, so wird

für $p = 46{,}5$ g $\quad a^2 = 14{,}424$
„ $p = 46{,}0$ g $\quad a^2 = 14{,}137$

Eine Differenz von 0,5 g bewirkt also eine Aenderung von a^2 um 0,287, oder 1 Proc. im Gewicht ändert a^2 um 1,8 Proc.

Ist ferner $p = 46{,}0$ g und $\mu = 1{,}000$, so wird

für $r = 60{,}0$ mm $\quad a^2 = 14{,}137$
„ $r = 61{,}0$ mm $\quad a^2 = 13{,}377$

Eine Differenz von 1 mm bewirkt also eine Aenderung von a^2 um 0,760 oder 1 Proc. im Radius ändert a^2 um 3,2 Proc.

Ist schliesslich $p = 46{,}0$ g und $r = 61{,}0$ mm, so wird

für $\mu = 1{,}000$ $a^2 = 13{,}377$
„ $\mu = 0{,}998$ $a^2 = 13{,}427$

Eine Differenz von 0,002 im specifischen Gewicht bewirkt also eine Aenderung von a^2 um 0,050, oder 1 Proc. im specifischen Gewicht ändert a^2 um 1,9 Proc.

Nun konnte bei den von mir benutzten Apparaten bei einer Aenderung von 0,1 g (bei Wasser) noch eine eben bemerkbare Verschiebung der Lichtlinie beobachtet werden, oder, da das Gesamtübergewicht ca. 50 g betrug, dasselbe bis auf 0,2 Proc. genau gemessen werden. Das macht im Werte von a^2 nur 0,36 Proc. aus. Der Radius konnte infolge der mikroskopischen Ablesung leicht bis auf 0,1 bis 0,05 mm genau abgelesen, bez. abgeschätzt werden. Diese Unsicherheit von 0,16 bis 0,08 Proc. macht im Werte von a^2 ca. 0,5 bis 0,25 Proc. aus. Auf denselben Grad der Genauigkeit lässt sich endlich auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes bringen, selbst wenn man, wie ich es that, dasselbe mit genauen Aräometern misst, vorausgesetzt, dass man keine der dabei nötigen Vorsichtsmaassregeln ausser acht lässt.

Die mit dem oben beschriebenen Apparat angestellten Versuche ergaben nun folgende Resultate.

I. Wasser.

Die meisten Versuche wurden auch hier mit Wasser angestellt. Es wurde sowohl reines destillirtes Wasser, als auch das Leitungswasser der Berliner Wasserleitung in Untersuchung gezogen, und zwischen beiden kein Unterschied gefunden, wenn man nur dafür sorgte, dass das nach längerer Ruhe in der Röhrenleitung stagnirende Wasser durch Ausströmenlassen entfernt wurde und nur ganz frisches Wasser zur Verwendung gelangte. Wenn dieses die Temperatur des Zimmers angenommen und damit alle bei der kühleren Temperatur absorbirten Gase entwichen waren, so stimmten seine Messungen

vollkommen mit den an reinem destillirten Wasser unter gleichen Bedingungen angestellten überein. Längeres Stehen an der Luft veränderte beide ziemlich stark, wenigstens die uns interessirende Oberfläche. So wurde z. B. an frischem Wasser gemesser $p = 52{,}5$ g; nach eintägigem unverändertem Stehen war $p = 50{,}0$ g; wurde nun umgerührt und die Platte frisch eingetaucht, so stieg p wieder auf 52,5. Ein andermal änderte sich p in drei Tagen von 53 auf weniger wie 50 g. Wurde dagegen die das Wasser enthaltende Flasche fest verkorkt und die Oberfläche vor jeder Messung erneuert, so konnte ich keine Aenderung der Capillarität constatiren. Ein Auskochen des Wassers, um die absorbirte Luft ganz zu entfernen, war vergeblich, da die Oberfläche viel zu schnell wieder Gase absorbirte.

Die Versuche mit Wasser wurden sehr häufig angestellt, auch bei den Messungen an anderen Substanzen, fast vor und nach jeder Beobachtungsreihe, um zu prüfen, ob die Platte auch nicht irgend welche Veränderungen während des Liegens oder während der Versuchsreihe erlitten habe, und dass sie wirklich vollständig rein sei.

Als Mittel aus diesen demnach sehr zahlreichen und niemals mehr als um 0,1 g vom Mittel differirenden Messungen erhielt ich

mit Platte	I	($r = 64{,}70$)	$p = 54{,}0$
„ „	II	($r = 62{,}05$)	$p = 50{,}4$
„ „	III	($r = 60{,}00$)	$p = 46{,}5$

daraus berechnet sich

	$a^2 = 14{,}539$
	14,856
	14,424
Im Mittel	14,606

II. Alkohol.

Untersucht wurden 15 verschiedene Concentrationen reinen Alkohols, und zwar alle mit der Platte von 124,10 mm Durchmesser. In der folgenden Zusammenstellung der Messungen bedeutet die erste Angabe (μ) das specifische Gewicht der Mischung, die zweite (Proc.) den Procentgehalt derselben an absolutem Alkohol, die dritte (p) das zum Erheben bis zur kritischen Stellung nötige Gewicht.

μ	Proc.	p	Mittel
1,000	0	50,4, —,4	50,4
0,990	6	45,5, —,5	45,5
0,985	10	40,7, —,7	40,7
0,983	12	39,8, —,8	39,8
0,977	18	38,0, —,0, —,0, —,0	38,0
0,975	20	36,7, —,7	36,7
0,968	26	35,0, —,0	35,0
0,958	36	32,8, —,8	32,8
0,952	39	32,9, —,9, —,9, —,9	32,9
0,941	45	31,0, —,0	31,0
0,934	50	30,1, —,1	30,1
0,915	58	29,4, —,4	29,4
0,900	65	28,8, —,9, —,8, —,9, —,8	28,84
0,840	87	26,3, —,3	26,3
0,794	100	24,7, —,7, —,7, —,7	24,7

Die hieraus nach obiger Formel berechneten Werte von a^2 sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Alkohol.

Spec. Gewicht μ	Procentgehalt	a^2	Spec. Gewicht μ	Procentgehalt	a^2
1,000	0 %	14,856	0,952	39 %	7,308
0,990	6	12,508	0,941	46	6,673
0,985	10,5	10,244	0,934	50	6,399
0,983	12	9,859	0,915	59	6,363
0,977	18	9,141	0,900	65,5	6,330
0,975	20	8,592	0,840	88	6,057
0,968	27	7,622	0,794	100	5,983
0,958	35	7,150			

Bis auf den einen Wert, 7,308, der vielleicht durch irgend welche Zufälligkeiten fehlerhaft ist, nehmen alle Zahlen mit steigender Concentration regelmässig ab, zuerst schnell, dann immer langsamer werdend.

So z. B. erniedrigen die ersten 10 Proc. die Constante um 4,612, die zweiten nur um 1,652, die dritten schon nur um 1,157; die weiteren 20 Proc. ändern sie nur um 1,036, und schliesslich die letzten 50 Proc. gar nur um 0,416. Dieses schnelle Sinken zu Anfang erklärt auch, warum man sich hüten

muss, bei Bestimmung der Constanten des Wassers an der Platte noch Spuren des Alkohols, mit dem man dieselbe gereinigt hatte, zurückzulassen, und bei der Messung selbst auch nur alkoholische Dämpfe auf die Oberfläche gelangen zu lassen. Unser obiger kleiner Versuch mit Aetherdampf illustrirt die Notwendigkeit dieser Vorsicht. Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass die Constanten der letzten Concentrationen vielleicht etwas niedriger zu setzen sind, da der absolute und auch der sehr concentrirte Alkohol begierig Wasser aus der Luft einzieht, wodurch seine Concentration natürlich, wenigstens an der Oberfläche — und auf diese kommt es ja an — verringert, die Constante als erhöht wird.

III. Schwefelsäure.

Zur Messung kamen acht verschiedene Concentrationen von Schwefelsäure, hergestellt durch Verdünnen reinster, von Kahlbaum bezogener Säure mit Wasser. Selbstverständlich wurde nach der Bereitung der Mischung so lange gewartet, bis die durch das Mischen manchmal sehr gesteigerte Temperatur derselben und die des Zimmers sich ausgeglichen hatten. In der folgenden Tabelle stellen die Gewichtszahlen das Mittel aus den einzelnen höchstens um 0,1 g differirenden Messungen dar. Der Durchmesser der benutzten Platte war 120,0 mm.

Schwefelsäure.

Spec. Gewicht μ	Procentgehalt	Gewicht p	a^2
1,000	0 %	46,5	14,424
1,040	6	47,0	13,677
1,060	8,8	47,2	13,306
1,089	12,5	48,1	13,107
1,139	19,2	49,3	12,622
1,177	24	49,3	11,865
1,303	40	52,8	11,157
1,843	100	55,75	6,426

Der Abfall der Werte von a^2 ist hier viel weniger stark als beim Alkohol. Die aus ihnen construirte Curve mit den a^2 als Ordinaten und den Concentrationen als Abscissen nähert sich mehr einer Geraden, während sie beim Alkohol stark parabolisch gekrümmt war.

Bemerken will ich noch, dass mir bei den Vorversuchen eine Sorte Schwefelsäure das merkwürdige Resultat ergeben hatte, dass die Werte von a^2 bis zu 9 Proc. H_2SO_4 sehr schnell abnahmen, bis 20 Proc. wieder zunahmen, und hierauf bis 100 Proc. langsam und regelmässig abnahmen. Diese Erscheinung zeigte sich nur bei der einen Sorte, und zwar derart, dass eine Erklärung derselben durch Beobachtungsfehler ausgeschlossen war; es ist mir indessen nicht gelungen, den wahren Grund dieser merkwürdigen Anomalie bez. die dieselbe hervorrufende Verunreinigung der Schwefelsäure aufzufinden.

IV. Kali- und Natronlauge.

Den Versuch, die Capillarconstanten dieser beiden Substanzen exact zu messen, musste ich bald aufgeben, da sie aus der Luft so schnell Kohlensäure absorbirten, dass es nicht möglich war, das Mikroskop auf die Lichtlinie einzustellen. Dieselbe verschob sich infolge der durch die Kohlensäureabsorption hervorgerufenen Veränderung der Oberflächenschicht so rasch, dass eine Messung unmöglich war. Die beiden folgenden Zahlen haben daher keinen Anspruch auf Genauigkeit.

Natron.

$\mu = 1{,}110$, Proc. $= 10$, $p = 45{,}5$, $a^2 = 10{,}091$.

Kali.

$\mu = 1{,}108$, Proc. $= 12$, $p = 45{,}0$, $a^2 = 10{,}002$.

Diese Zahlen, als richtig vorausgesetzt, liessen auf eine sehr starke und schnelle Abnahme der Capillaritätsconstanten schliessen.

V. Chlorcalcium.

Die Lösungen wurden hergestellt durch Auflösung von chemisch reinem, von Riedel-Berlin bezogenem Chlorcalcium in Wasser. Die Gewichtszahlen sind wieder Mittelwerte.

Spec. Gewicht μ	Procentgehalt	Gewicht p	a^2
1,135	16 %	55,0	13,807
1,166	19	55,0	13,130
1,286	26	57,0	12,588
1,460	concentrirt	59,2	9,886

Der Durchmesser der benutzten Platte betrug 124,1 mm.

Wie man sieht, ist die Abnahme, namentlich im Anfang, hier nicht so stark wie bei Alkohol und Schwefelsäure, sie ist im Gegensatz zu jenen sogar im Anfang schwächer als nachher. Geringe Mengen Salz haben also bei weitem nicht den Einfluss wie dieselben Quantitäten jener anderen Stoffe, wie dies ja auch sonst schon bekannt ist.

VI. Olivenöl.

An Olivenöl (dem reinsten, das zu beschaffen war) wurde nur eine Messung vorgenommen. Sie ergab mit der Kupferplatte von 129,4 mm Durchmesser und bei dem specifischen Gewicht von 0,915 das Gewicht $p = 33{,}2$ und $a^2 = 6{,}866$.

Vergleichen wir nun die so gewonnenen Resultate mit den bisherigen, und zwar zunächst beim Wasser.

Wir hatten bei der Berechnung der auf die erste, ältere Methode gewonnenen Zahlen angenommen, dass der Randwinkel gleich 0^0 sei und gefunden, dass unter dieser Voraussetzung die gemessenen Werte einem $a^2 = 14{,}732$ entsprechen. Nach der letzten Methode, bei der nun jener Winkel experimentell bestimmt wurde, die also die von jeder Hypothese freien wahren Zahlen ergiebt, haben wir $a^2 = 14{,}606$ gefunden, also einen Wert, der so nahe mit jenem übereinstimmt, dass wir schliessen dürfen, die bei der ersten Methode gemachte Annahme ist in der That richtig, um so mehr, als auch die nach derselben älteren Methode, die ich zuerst anwandte, gewonnenen Resultate von Gay-Lussac und Buys Ballot, nämlich 14,40 bez. 14,45 ebenso mit den meinigen übereinstimmen. Als das Hauptergebnis der vorliegenden Arbeit dürfen wir also aussprechen: *der Randwinkel einer netzenden Flüssigkeit ist gleich 0^0 zu setzen*, in Uebereinstimmung mit der meistens bisher gemachten Annahme. Der dafür hier durch Vergleich der auf zwei verschiedene Methoden gemessenen Grössen gelieferte Beweis ist umsomehr gültig, als die sonstigen Bedingungen, Versuchsanordnungen etc. bei beiden Methoden genau dieselben waren, was bei einem Vergleich der durch Steighöhen und durch Tropfengrössen gefundenen Werte nicht ohne weiteres der Fall ist.

Vergleichen wir andererseits unsere Resultate mit den aus Steighöhen etc. abgeleiteten, so haben wir auch hier eine vollkommene Uebereinstimmung. Von älteren Beobachtungen sind zu erwähnen

die von	Gay-Lussac[1]),	die $a^2 = 14{,}80$,
„ „	Frankenheim[1]),	„ $a^2 = 14{,}84$,
„ „	Brunner[1]),	„ $a^2 = 14{,}76$,
„ „	Volkmann[2]),	„ $a^2 = 14{,}90$,

alles für 20° C. berechnet, ergeben. Die neueren Beobachtungen von Quincke[3]) an Steigröhren ergeben $a^2 = 14{,}47$, die von Magie[4]) als Mittel aus allerdings von 13,623 bis 15,226 schwankenden Werten $a^2 = 14{,}453$. Ungefähr denselben Wert findet Sieg[5]) an Tropfen und Blasen; Lenard[6]), der fallende Tropfen beobachtete, wobei übrigens, was zu bemerken ist, ein Randwinkel gar nicht in Betracht kam, fand $a^2 = 14{,}38$, ganz neuerdings ergeben die Beobachtungen Goldstein's[7]) wieder an Steigröhren $a^2 = 14{,}738$. Das Mittel aller dieser Werte ist 14,67, während meinen Beobachtungen ein Mittelwert von 14,669 entspricht, ein Wert, der also zufällig in absoluter Uebereinstimmung mit dem obigen sich befindet und darthut, dass in der That die Quincke'sche Annahme, die einen Wert von über 16 ergeben müsste, nicht richtig ist.

Der Vergleich der Messungen an anderen Substanzen giebt eine nicht ganz so nahe Uebereinstimmung. So finden Frankenheim und Sondhauss[8]) für 95 proc. Alkohol $a^2 = 5{,}85$, ich 6,00; für absoluten Alkohol giebt Quincke[9]) $a^2 = 5{,}66$ und 5,80, Magie[10]) 5,599, ich finde 5,98. Bei Schwefelsäure ist a^2 nach Frankenheim und Sondhauss[11])

---

1) Magie, Wied. Ann. 25. p. 433. 1885.
2) P. Volkmann, Wied. Ann. 28. p. 135. 1886.
3) Magie, Wied. Ann. 25. p. 432. 1885.
4) l. c. p. 421.
5) E. Sieg, l. c.
6) P. Lenard, Wied. Ann. 30. p. 235. 1886.
7) E. Goldstein, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 234. 1890.
8) A. Mousson, Physik 1. p. 282. 1879.
9) l. c. p. 283 u. 284.
10) Magie, l. c.
11) A. Mousson, l. c. p. 282.

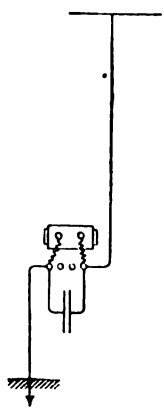
gleich 8,10, nach Quincke[1]) 6,52, nach mir 6,43; bei Olivenöl nach Quincke[2]) $a^2 = 7{,}16$, nach Magie[3]) gleich 7,110, nach mir nur 6,87. Jedoch sind diese Zahlen nicht beweisend für die Unrichtigkeit des einen oder anderen Wertes, da bei Alkohol und Schwefelsäure die Concentrationen und Temperaturen nicht so übereinstimmen, und Olivenöl kein so chemisch genau definirter reiner Körper ist, dass man Messungen an verschiedenen Quantitäten Oel so ohne weiteres miteinander vergleichen könnte. Jedenfalls spricht aber auch hier der Umstand, dass die beobachteten Werte bald über, bald unter den früher aus Steighöhen abgeleiteten liegen, nicht zu Gunsten der Quincke'schen Annahme eines einigermaassen erheblichen Randwinkels.

1) A. Mousson, l. c. p. 284.
2) l. c. p. 288.
3) Magie, l. c.

(Eingegangen 17. Juli 1902.)

13. *Bemerkung zu einem Aufsatze des Hrn. Braun „Ueber die Erregung stehender elektrischer Drahtwellen durch Condensatoren“; von A. Slaby.*

In einer Abhandlung „Ueber die Erregung stehender elektrischer Drahtwellen durch Entladung von Condensatoren“[1]) nimmt Hr. Braun (p. 200) an, dass ich die Anordnung der sogenannten directen Schaltung (Anschluss des Senders unmittelbar an einen geschlossenen Condensatorkreis) von ihm entlehnt habe. Dies trifft nicht zu. Ich habe vielmehr mit dieser Schaltung, auf Grund einer Anregung meines damaligen Assistenten Hrn. Dr. Tietz[2]), unter Verwendung einer mehrfachen Funkenstrecke nach nebenstehender Figur bereits im September 1898 gearbeitet. Die Grundbedingung für die erfolgreiche Wirkung dieser Schaltung, welche *in der Abstimmung des geschlossenen Condensatorkreises auf den Senderdraht besteht*, habe ich allerdings, ebenso wie Hr. Braun, erst später erkannt. Ein Prioritätsanspruch auf *diese* für die Funkentelegraphie wichtigste Entdeckung steht Hrn. Braun, soweit ich aus der Literatur ersehe, *nicht* zu. Die experimentellen Studien, welche mich zur Erkennung dieses ausschlaggebenden Zusammenhanges führten, habe ich in der Elektrotechnischen Zeitschrift[3]) veröffentlicht.



Charlottenburg, den 8. Juli 1902.

1) F. Braun, Ann. d. Phys. 8. p. 199. 1902.
2) M. Tietz, Elektrotechn. Zeitschr. 19. p. 564. 1898.
3) A. Slaby, Elektrotechn. Zeitschr. 23. p. 254. 1902.

(Eingegangen 9. Juli 1902.)

14. *Berichtigung; von A. H. Bucherer.*

Auf p. 328, Band 8 ist zu Gleichung (5) hinzuzufügen: $\operatorname{div} \mathfrak{B} = 0$. Es fällt somit Anm. 1 fort. An den weiteren Rechnungen wird hierdurch nichts geändert.

(Eingegangen 22. Juli 1902.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

The European

Weston Electrical Instrument Co.

G. m. b. H.

Specialfabrik für elektrische Messinstrumente.

Berlin S., Ritterstrasse 88.

Die „Weston'schen Fabrikate" sind unerreicht in jeder Beziehung und warnen wir vor geringwerthiger Nachahmung.

= Cataloge =

auf Anfrage gratis.

Weston-Normalelement ohne Temperaturcoefficient.

UNGER & HOFFMANN

Gegründet 1878. ✻ **Dresden-A. 16.** ✻ Gegründet 1878.

Fabrik von Projektions-Apparaten

für wissenschaftliche Zwecke und für Vorträge. Praktische Einrichtungen für Petroleum, Gasglühlicht, Acetylengas, Kalklicht, Ätherlicht, elektr. Bogenlicht.

Katalog reich illustriert, 150 S. stark, gratis. Kosten-Anschläge und Rat bereitwilligst.

M. Bornhäuser,

Zechenhausweg Nr. 14, **Ilmenau i. Thür.,** Zechenhausweg Nr. 14,

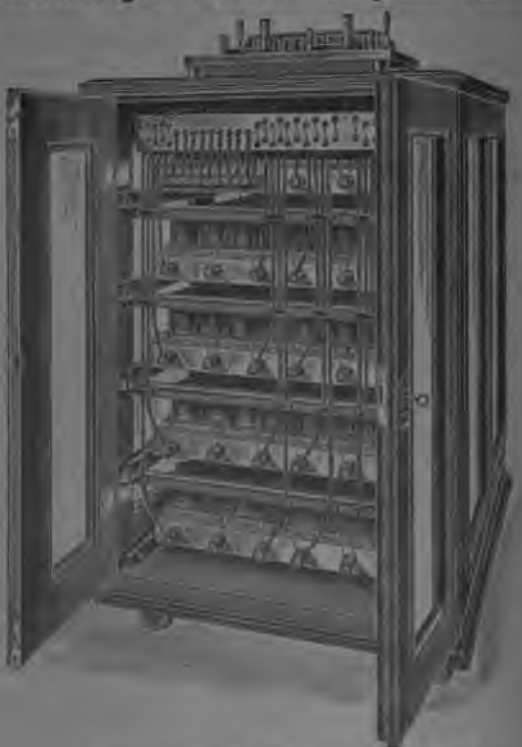
Specialität:

Hochspannungsbatterieen kleiner Accumulatoren

D. R. G.-M.

nach dem Modell der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt,

in jeder Spannung, stationär oder transportabel, nebst vollständigem Zubehör in jeder Ausstattung.



Transportable Batterie von 1000 Volt
Ladespannung 125 Volt, Entladespannung regulirbar von 10 zu 10 Volt.
Capacität bei 1000 Volt ca. 1 Ampèrestunde.
Höhe 80 cm, Breite 85 cm, Länge 87 cm, Gewicht ca. 230 kg.

Genaue Beschreibungen und Preise auf gefällige Anfrage.

Carl Zeiss, Optische Werkstätte, Jena.

Berlin NW., Dorotheenstr. 29. II.

London W., 29 Margaret Street, Regent Street.

Spektrometer und Refractometer für feste und flüssige Körper

(14 verschiedene Modelle) für physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungen, für Lehr- und Uebungszwecke, für die Zwecke der praktischen Optik, für krystallographisch-mineralogische Untersuchungen und für chemisch-technische Zwecke.

Prismen jeder Art und optisch-physikalische Präparate. Spektroskope.

(Hand- und Tischspektroskope, Vergleichsspektroskope für die gleichzeitige Beobachtung von zwei bez. drei Spektren.)

Winkel- und Längenmessapparate.

(Goniometer, Dickenmesser, Comparatoren, Sphärometer, Focometer.)

Interferenzapparate.

(Dilatometer, Interferenzmessapparat, Interferenztischchen etc.)

Interferenzrefractometer und Schlierenapparate.

Stereoskopischer Entfernungsmesser

und verschiedene zu Demonstrationszwecken dienende Instrumente.

Ausführung von Neuconstructionen optischer Apparate nach speziellem Auftrag.

Beschreibung der einzelnen Apparate und Preislisten werden auf Wunsch gratis und franco zur Verfügung gestellt.

Ausserdem stehen Interessenten gratis und franco zur Verfügung unsere Kataloge über:

Mikroskope und mikroskopische Hilfsapparate,

Apparate für Mikrophotographie und Projection,

Mikroprojectionsapparate für durchfallendes und auffallendes Licht,

Photographische Objective und optisch-photographische Hilfsapparate,

Zeiss-Feldstecher und Relief-Fernrohre,

Neue binoculare und monoculare Stand-(Aussichts-)Fernrohre,

Astronomische Objective und Instrumente.

Rich. Magen,

Optiker und Mechaniker,

Berlin NW. 40, Scharnhorststr. 34a.

Für Spiegelgalvanometer:

Planparallel-Spiegel v. 3 bis 30 mm Durchm. Ganz dünn u. leicht, sowie Hohlspiegel von 14 mm Durchm. 1—1_{cm} etc. bis 2 Mtr. Focus. Glasscalen von $^1/_2$ bis 1_{cm} Mtr. lang. Massstäbe in Glas u. Metall (in beliebigen Intervallen) bis $^1/_{100}$ mm genau. Interferenzgitter für Schulen von 10—400 Striche per mm. Planparallelglas jeder Stärke. Glasprismen. Metallspiegel in Spiegelmetall.

Preisverzeichniss gratis.

Paul Kröplin.

Bützow i. M.,

mech. Werkstätte für Lehrmittel.

Motorbetrieb.

liefert als Specialität:

Apparate

nach **Hertz, Marconi, Tesla, Röntgen, Lodge** und **Lecher.**

Funkeninductoren und polarisirte Relais.

Alleinvertrieb für Oesterreich-Ungarn:

A. Pichlers Wittwe u. Sohn, Wien.

Wissenschaftliche und technische Instrumente für elektrische und magnetische Messungen

liefern

Hartmann & Braun A.-G., Frankfurt a. M.

Die Firma unterhält ein mit allen modernen Hilfsmitteln reich ausgestattetes, unter wissenschaftlicher Leitung stehendes Laboratorium in besonderem Institutsgebäude.

Der 10 Bogen starke Katalog in 3 Ausgaben — deutsch, englisch, französisch — mit 200 Abbildungen und Beschreibungen, enthält insbesondere:

Galvanometer

verschiedener Gattung, mit Angaben über Empfindlichkeit,

alle Arten von

Widerstands-Messinstrumenten,

Normalien

nach Modellen der Physikal.-Techn. Reichsanstalt,

sämmtliche von **Fr. Kohlrausch** konstruirten Apparate,

neues Instrumentarium für Schulzwecke.

Ferner für elektrische Leitungen:

Ampère- u. Voltmeter, Wattmeter u. Zähler

für Gleich- und Wechselstrom jeder Messgrösse.

Louis Müller-Unkel

Braunschweig, Rebenstr. 13.

Glastechnische Werkstätte.

Gegründet 1888. Specialitäten:

Vacuumelektroscope nach H. Pflaum.

Lichtelektrische Apparate — Tesla-Apparate — Transformatoren nach Elster u. Geitel. Geissler'sche — Crookes'sche — Röntgenröhren. Spectralröhren. Glaspräcisionsinstrumente.

Neuer Widerstand oder Brücke mit 100- u. 1000-Teilung. *D. R.-Patent a.*

Elektrizitätsgesellschaft

Gebr. Ruhstrat,

Göttingen.

Schlitten-, Schiefer- und Porzellanwiderstände von 15 *cM* an.

Schalttafeln

auf Schiefer oder Marmor

für physikalische, medizinische und technische Zwecke.

Dynamo-Maschinen, Elektromotoren,

sowie

Messinstrumente jeder Art,

Anfertigung elektrischer Apparate nach Zeichnung oder näherer Angabe.

Hauptkatalog gratis.

A. HAAK,

= Jena. =

Glastechnische Werkstätten.

Thermometer

für Wissenschaft und Technik,

von —200 bis +575°.

Barometer

mit constantem Nullpunkt,

eigene Construction.

Elektrische Apparate und Röhren

nach Geissler, Crookes, Hittorff, Röntgen, Puluj, Hertz, Lenard.

Volumetrische Messinstrumente.

Illustrirte Preislisten zu Diensten.

Dr. Rud. Franke & Co.

Ges. m. b. H.

Fabrik elektrischer Messinstrumente

HANNOVER.

Präcisions-Zeiger-Instrumente

für

Strom- und Spannungsmessungen.

Spiegelgalvanometer.

Widerstände für Messzwecke.

Kompensatoren.

Kurvenindikatoren.

Keiser & Schmidt

Berlin N., Johannisstr. 20.

Ampèremeter und Voltmeter

nach Deprez-d'Arsonval, D. R.-P.

Funkeninduktoren, Condensatoren, Spiegelgalvanometer.

Thermo-Element

nach Angabe des Herrn Prof. Dr. Rubens.

Pyrometer

zum Messen von Temperaturen bis 1600° Celsius.

Galvanometer

zu Linde'schen Kältemessungen.

= Preisverzeichnisse kostenfrei. =

E. LEITZ,

Optische Werkstätte,

Wetzlar.

Zweiggeschäfte: Berlin NW., Luisenstr. 45.
New York 411 W., 59th Str. Chicago 32—38, Clark Str.

Neuestes Modell 1909.

Mikroskope,

Mikrotome, Mikrophotogr. und Projections-Apparate,
Photographische Objective.

Preislisten kostenfrei.

Dr. Schleussner's Trockenplatten

erfreuen sich auch in wissenschaftlichen Kreisen wegen ihrer hohen **Empfindlichkeit** und **Gleichmässigkeit** einer allgemeinen Beliebtheit.

Specialitäten: Momentplatten für Astronomische und **Röntgenaufnahmen**, für Aufnahmen fliegender Geschosse, **Microphotographie** und Spectralphotographie. — **Orthochromatische** Platten, **Abziehplatten** für Lichtdruck, Celluloïdfolien. — **Rollfilms** für Tageslichtcameras.

Trockenplattenfabrik a. Actien

vormals **Dr. C. Schleussner** in **Frankfurt a. M.**

Doppelwandige Gefässe nach Dewar zu den Versuchen flüssiger Luft.

Anfertigung chemischer und physikalischer Glasinstrumente.
Röntgenröhren, Normal-Thermometer, geaichte Messgeräthe, Quecksilber-Luftpumpen, Marconiröhren etc.

Reinhold Burger, Berlin N., Chausséestr. 2R.
Fernsprecher-Amt III, 8550.

Verlag von Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

Ein treffliches Buch ist die

Anleitung zum Glasblasen

von Prof. Dr. H. Ebert.

2. Auflage. 1897. M. 2.—

Bestes galv. Element

für physik.-chemische Laboratorien.
ff. Referenzen.
Broschüre gratis.

Umbreit & Matthes,
Leipzig-Pl. II.

J. Robert Voss, Mechaniker,
Berlin N.O. 18, Pallisadenstr. 20.
Specialität: Influenz-Elektrisir-Maschinen aller Systeme
(auch die dazu gehörigen Nebenapparate)
und **Metall-Spiral-Hygrometer in allen Ausführungen.**

RICHARD MÜLLER-URI, Braunschweig,
neben der Techn. Hochschule.

Neueste glastechnische Constructionen. Quecksilber-Bogenlampen. Quecksilberlicht-Röhren. Lichtelektrische Apparate. Thermometer für flüssige Luft. Elektroskope. Braun'sche Röhren. Stromdemonstrationsapparat D. R. G. M. Wärmeleitungsapparat D. R. G. M. Original-Vacuumscala etc. etc.

Günther & Tegetmeyer.
Werkstatt für Präcisions-Mechanik
Braunschweig.

Wasserstrahl-Duplicatoren, Actinometer, Quadrantenelectrometer, Electroscope mit Natriumtrocknung (D.R.G.M.), Apparate zur Messung der Electricitätszerstreuung in der Luft, etc. nach Elster und Geitel.

Registrir-Electroscope nach **Birkeland** (konstruirt für den Gebrauch bei der norwegischen Nordlicht-Expedition 1899).

Phototheodolite für meteorologische Zwecke nach Koppe.

Ablesefernrohre.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Vor Kurzem ist erschienen:

DIE

ELEKTRIZITÄT IN GASEN.

von

Dr. Johannes Stark,

Privatdozent der Physik an der Universität Göttingen.

XXVIII und 510 Seiten. Mit 144 Abbildungen.

Preis ℳ 12.—, geb. ℳ 13.—.

Aus dem Vorwort. Das vorliegende Buch stellt übersichtlich alle elektrischen Erscheinungen in Gasen zusammen, soweit sie bis zu Anfang des Jahres 1903 Gegenstand der Untersuchung waren. Hierfür war der Zeitpunkt gekommen. Denn in den letzten Jahren sind über das behandelte Gebiet so viele und zuverlässige Untersuchungen erschienen, daß ein gewisser Abschluß der experimentellen Forschung gewonnen ist. Dazu hat sich die Theorie der Erscheinungen soweit geklärt, erweitert und zur allgemeinen Geltung gebracht, daß für längere Zeit keine umstürzenden Wandlungen zu erwarten sind. — Die Litteratur ist, soweit sie dem Verfasser zugänglich war, bis zum Anfang des Jahres 1902 berücksichtigt. Um Geschlossenheit in der Entwickelung des Stoffes, um eine Übersicht über das riesige Gebiet zu gewinnen und die Handlichkeit des Buches nicht zu gefährden, mußte davon abgesehen werden, einzelne Arbeiten zu besprechen. Die Angabe, daß ungefähr 2400 Stellen aus einzelnen Abhandlungen zur Verarbeitung kamen, mag dies rechtfertigen.

Das Buch ist geschrieben für den Physiker, Mathematiker, Chemiker Ingenieur und den weiterstrebenden Studierenden der Naturwissenschaften.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in Leipzig

Die Begriffe und Theorien der modernen Physik

von **J. B. Stallo.**

Nach der 3. Auflage des englischen Originals übersetzt und herausgegeben von Dr. **Hans Kleinpeter.**

Mit einem Vorwort von **Ernst Mach.** — Mit einem Portrait des Verfassers.

8°. XX. 332 Seiten. 1901. Preis broch. ℳ 7.—; geb. ℳ 8.50.

Elektrische Scalenbeleuchtungs-Lampen,

eingeführt in den meisten Laboratorien,

empfiehlt: **Bayerische Glühlampen-Fabrik, G. m. b. H., München 12.**

!! Selen-Zellen und -Apparate !!

für

Telephonie ohne Draht

CLAUSEN & v. BRONK, Berlin N 4, Chausseestrasse 3.

Man verlange gratis und franco illustr. Preisliste.

Photometer

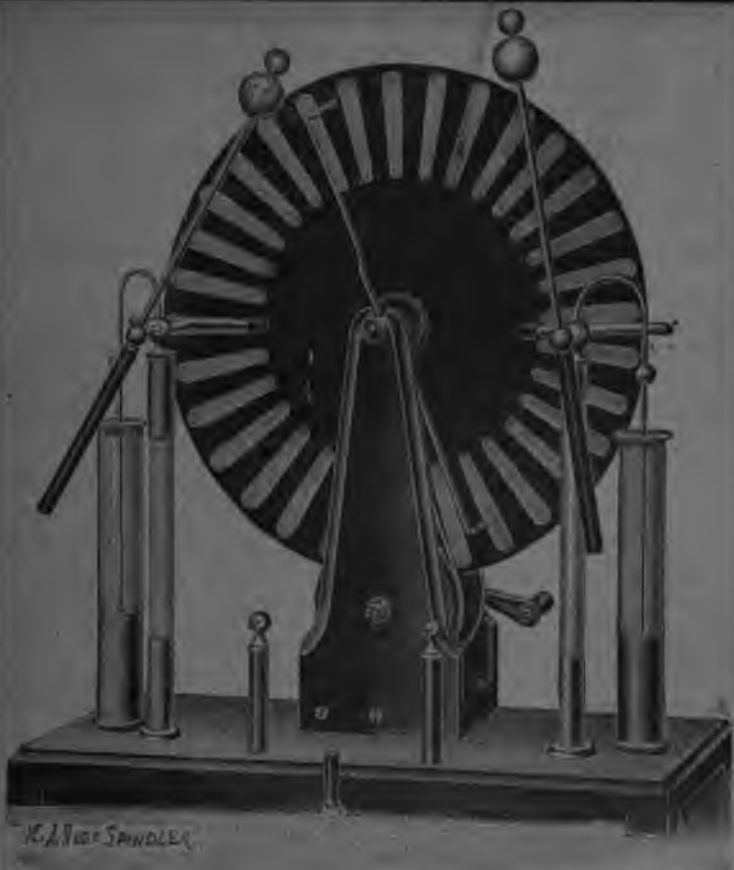
Spectral-Apparate

Projektions-Apparate

Glas-Photogramme

Optisches Institut von **A. Krüss**

Inh.: Dr. Hugo Krüss HAMBURG.



Influenz-Maschinen

„Wimshurst"-Maschinen

in höchster Vollkommenheit

ALFRED WEHRSEN

Berlin S. O. 33

Illustrirte Preisliste gratis

Rudolf Loës,

Leipzig-Reudnitz,
Breitkopfstrasse 7,

liefert

Hochätzungen (Buchdruckklischés)

in Zink und Kupfer — Halbton und Strich
für ein- oder mehrfarbig bei höchster Vollendung.

Kunstdruckerei.

Ateliers für Zeichnung, Lithographie und Kartographie.

LOUIS WILLE

Am Gewandhaus **Leipzig** Am Reichsgericht
Uhren- und Chronometermacher
Präcisionsregleur.
Ständig 500 Uhren aller existirenden Arten auf Lager.
Werkstatt für Neuarbeiten und Reparaturen.
Chronographen = antimagnet. Uhren.
Höchste Auszeichnungen nur eigener Arbeiten.
Goldene Medaille,
in- und ausländische Patente, Ehrendiplome.
71 amtliche Sternwartengangzertifikate I. Kl.

Platin-, Gold-, Silber-Abfälle

kauft zu höchsten Preisen
M. Broh,
Edelmetallschmelzer,
Berlin SO., Wrangelstrasse 4.
Bei Einsendung erfolgt Kauf postwendend promvt

Max Stuhl, Berlin.

Glastechnische Werkstätte,
jetzt
130 Friedrichstrasse 130
(früher Philippstr. 22).

Julius Peters, Berlin NW. 21, Thurmstr. 4.

Polarisations-Apparate

in allen Konstruktionen für wissenschaftl. u. technischen Bedarf.

Neu! *Neu!*

Calorimeter

nach Berthelot-Mahler,
verbessert nach **Dr. Kroeker**
(gesetzlich geschützt).

Arthur Pfeiffer, Wetzlar.

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und -Optik.
Gegründet 1869.

Geryk-Luftpumpen.

Kein Glas! Kein Quecksilber!
Unverwüstlich!
1/5000 mm Vacuum.

Vacuum-Stative,
Vacuum-Hähne, Vielweg-Hähne D.R.G.M.,
Hand-Gasgebläsebrenner D.R.G.M. etc. etc.
Preislisten kostenlos.

E. DUCRETET

PARIS — 75, rue Claude-Bernard — PARIS.

Grands-Prix { Paris 1889 — Anvers 1894
Expositions Universelles { Bruxelles 1897 — Paris 1900

Cabinets de physique complets.
Appareils de Mesures électriques.
Télégraphie sans fil Popoff-Ducretet adoptés pour les grandes distances. **Téléphone haut-parleur Gaillard.** Matériels complets Rayons X Röntgen, et courants de haute fréquence.
Photothéodolites de M. le Colonel Laussedat.
— Catalogues et notices illustrés. —

Special-Fabrik

elektrischer Messapparate

GANS & GOLDSCHMIDT

BERLIN N 24.

Fabrikation aller in der elektrischen Messtechnik vorkommenden Instrumente u. Apparate.

PARIS 1900
GRAND PRIX
Illustrirte Preislisten gratis.

Präcisions-
Reisszeuge
Astronomische Uhren,
Compensationspendel.
Clemens Riefler
Fabrik mathemat. Instrumente
Nesselwang u. München.
Gegründet 1841.

Physikalisch-mechanisches Institut
von Prof. Dr. M. Th. Edelmann in München.
Präcisions-Messapparate im Bereiche von Elektrizität, Erdmagnetismus, Elektrotechnik etc.
(Preisverzeichniss, reich illustrirt, gratis.)

Otto Wolff, Werkstatt für elektrische Messinstrumente.
Berlin W., Carlsbad 15.

Specialität seit 1890:
Präcisions-Widerstände a. Manganin
nach der Methode
der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.
(Vergl. Zeitschrift für Instrumentenkunde, Juli 1899, Januar 1900, Nov.-Dezember 1898.)

Normal-Widerstände von 0,001—10000 Ohm. — Drahtig-Widerstände von 1—0,0001 Ohm mit Petroleum- oder Luftkühlung, für Strommessung bis 5000 Amp. — **Universal-, Wheatstone'sche Brücken, Thomson'sche Doppelbrücken** für alle Messbereiche, mit Stöpsel- oder Kurbelschaltung, in jeder gewünschten Ausführung. — **Kompensations-Apparate** für genaue Spannungsmessung in 3 Modellen. — **Normal-Elemente**, beglaubigt von der Physik.-Techn. Reichsanstalt. — Sämtliche Widerstände auf Wunsch als Präcisionswiderstände beglaubigt. — Verkaufslager von Manganin-Draht und -Blech von der Isabellenhütte in Dillenburg.

— *Illustrierte Preisliste.* —

C. KIRST & Co.

Lithograph. Kunstanstalt u. Steindruckerei
LEIPZIG

liefern **Buntdruck-Tafeln** für wissenschaftliche und technologische Werke und Zeitschriften, **Clichés jeder Art, moderne Reklame-Plakate, Wandkarten** und **Pläne**, sowie alle Druckarbeiten in nach gemässer, sorgfältigster Ausführung.

dem Spulendurchmesser $2r$, der Drahtdicke δ in der Weise ab, dass ist

$$^1/_2\,\lambda = l f(h/2r,\ g/\delta,\ \varepsilon),$$

wobei ε die Dielektricitätsconstante des Spulenkernes bedeutet. Auf p. 322 u. 323 sind Tabellen von f für praktisch vorkommende Fälle (auch für Spulen auf Hohlcylindern und für kernlose Spulen) aufgestellt.

Innerhalb gewisser Grenzen ist $f.\sqrt{h/r}$ constant. Auf p. 329 sind die Zahlenwerte dieses Productes angegeben, aus dem daher ebenfalls $^1/_2\,\lambda$ bequem berechnet werden kann.

5. *Die halbe Eigenwellenlänge eines nahezu zum Kreise geschlossenen dünnen Drahtes ist um 6 $^1/_2$ Proc. grösser, als die Drahtlänge.*

6. *Die Oberschwingungen einer Spule sind nicht harmonisch zur Grundschwingung,* und das Verhältnis der Schwingungszahlen von Grundschwingung zu den Oberschwingungen hängt etwas vom Verhältnis $h/2r$ ab. *Es treten die sämtlichen denkbaren Oberschwingungen auf* (mit abnehmender Intensität), d. h. die erste Oberschwingung erzeugt zwei Strombäuche in der Spule, die zweite drei Strombäuche etc. Bei den Oberschwingungen schwingt die Spule nicht in congruenten Teilen.

7. *Durch Anlegung einer Capacität an ein freies Spulenende wird die Eigenperiode der Grundschwingung einer Spule in einer nach p. 337 berechenbaren und experimentell bestätigten Weise vergrössert. Diese Vergrösserung ist stets kleiner, als das Doppelte der Periode der Spule mit freien Enden.*

8. *Auf p. 604 ist eine Formel aufgestellt zur Berechnung der Selbstinduction kurzer, weiter Spulen für schnelle Stromwechsel.*

9. *Durch diese Formel und die Tabellen p. 322, 323 oder p. 329 ist die Möglichkeit gegeben, zu jedem Teslatransformator die geeignete Capacität des Primärkreises zu berechnen.* Wenn die Secundärspule des Teslatransformators nicht frei endigt, sondern mit einer oder mit zwei Capacitäten verbunden wird, so ist die beste Capacität des Primärkreises grösser zu wählen, und ebenfalls aus vorstehenden Daten im voraus zu berechnen. Zwei Stichproben an zwei verschiedenen Teslatransformatoren bestätigen die Anwendbarkeit der Formel und der Tabellen. —

Alt, Eberhardt & Jäger,

Ilmenau (Thüringen).

Eigene Hohlglashütte, Lampenbläserei, Glasschleiferei, Holzwarenfabrik, Mechan. Werkstatt, Schriftmalerei u. Emaillir-Anstalt.

Glas-Apparate,
Instrumente und Utensilien
in bekannter **bester** Ausführung
für alle Gebiete der Chemie, Elektrochemie, Physik, Wissenschaft und Technik.

Chemische Thermometer
für niedrigste und höchste Temperaturen.

Normal-Aräometer
für alle speciellen Flüssigkeiten in **feinster Herstellung.**

Geaichte chemische Messgeräthe (K. K. N. Aichungscommission)

Glasröhren und Stäbe
in den verschiedensten Formen für alle Zwecke.

Einrichtungen von Laboratorien
für höhere Lehranstalten, Universitäten, Schulen, Fabrik-laboratorien des chemischen Grossbetriebes.

Eigenes chemisches Laboratorium
Specialisten auf Wunsch.

Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals

Schuckert & Co.

NÜRNBERG.

Messinstrumente
für jede Stromstärke und Spannung.

Elektrische Maschinen
für Gleichstrom und
Ein- und Mehrphasen-Wechselstrom.

Elektrische Schalt- und Regulier-Apparate.

Reiniger, Gebbert & Schall

Elektrotechnische Fabrik

Erlangen.

Filialen: **Berlin N,** Friedrichstr. 131 c. **München,** Sonnenstr. 13. **Wien IX/3,** Universitätsstr. 12.

Specialitäten:

Röntgen-Apparate neuester Konstruktionen,

Finsen- und Funkenlichttheil-Apparate,

Influenzmaschinen (D. R. P.), verbessertes System, Töpler-Holtz, von **hervorragender Leistungsfähigkeit,**

Volt- und Ampèremeter, Kleinmotore,

Schalttableaux für Schulen, Ventilatoren etc.

Prospecte etc. gratis.

F. Sartorius, Göttingen.

Mechanische Werkstätten zu Göttingen und Rauschenwasser.

Waagen und Gewichte

für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

Specialität:

Analysenwaagen

nur eigener bewährtester Construction.

Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Waagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.

Sartorius' neuer Wärmekasten

zum Brüten von Bacillen und zum Einbetten mikroskopischer Präparate in Paraffin für beliebiges Heizmaterial, unabhängig von Gasleitung, mit vielfach prämiirter Wärmeregulirung.

Patentirt in Deutschland, England, Belgien, Oesterreich-Ungarn etc.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiirt, zuletzt Weltausstellung Brüssel, Diplom d'honneur und Preis 500 Frs., für beste Construction in Feinwaagen.

Katalogue in 4 Sprachen gratis und franco.

—— Vertreter in allen Ländern. ——

Lambrecht's Polymeter.

Für

Meteorologie

(auf deutschen, österr.-ungarischen, schweizerischen etc. meteorologischen Stationen offiziell eingeführt und auch für die Südpol-, Samoa- und andere Expeditionen geliefert)

und verwandte Naturwissenschaften zur Messung von: 1) Temperatur, 2) relativer Feuchtigkeit, 3) Dunstdruckmaxima, 4) Maximalgehalt eines Kubikmeter Luft an Wasserdampf, 5) Gradzahl, 6) Taupunkt, 7) Dunstdruck, 8) Gewicht des Wasserdampfes für jeden beliebigen Raum.

Dadurch ist das Polymeter auch ein einzigartiges Instrument zur Voraussetzung des Wetters.

Lambrechts Haarhygrometer sind die einzigen Feuchtigkeitsmesser, welche für technische, gewerbliche und hygienische Zwecke in Frage kommen. Was man sonst für den Zweck von anderer Seite anbietet, darf jedem denkenden Menschen unerklärlich erscheinen. Es sei gewarnt vor Hygrobopen (Ähnlich auch Hygrometer, sogar Normal-Hygrometer genannt), sie sind zu jedem Zweck werthlos.

Exklusive Anfertigung
von Instrumenten zu Observ.

Wilh. Lambrecht,

Gegründet 1859.

In welchem Betriebe hat Temperatur und Luftfeuchtigkeit keinen Einfluss auf die Gegenstände der Fabrikation oder Lagerung?

In ungezählten Betrieben sind Feuchtigkeitsmessungen unumgänglich notwendig. Es muss der Einsicht eines Jeden überlassen bleiben, das Polymeter für seine Zwecke nutzbar zu machen. Als einen der grössten Konsumenten sei nur die Industrie für Gespinnste und Gewebe genannt.

Preise von 20 Mark an.

Man verlange ill. Preisliste etc. über andere interessante Neuheiten.

Referenzen.

Berlin, 31. Dezbr. 1888.

„ . . . Herr **Geheimrath Prof. Dr. R. Koch** hat mich beauftragt, Ihnen bei dieser Gelegenheit mitzutheilen, dass die von Ihnen s. Zt. bezogenen Hygrometer bei den wissenschaftlichen Expeditionen sich vorzüglich bewährt hat."

Im Auftrage

Pabbert,

Sec. d. Inst. f. Infectionskrankh.

Weiter anerkannt von Pettenkofer, Oertel, Pasteur, Fried. Krupp, Spörer, Major v. Wissmann, vom Wild, Schaeffer, Meidinger, Flügge, Eulenberg, J. Hann, W. Trabert, Rombaly, Wöhler, Wolpert, Grisebach, H. de Parville

u. v. A.

⅔ natürlicher Grösse.

Göttingen.

(Georgia Augusta)

Inhaber des Ordens für Kunst und Wissenschaft, der grossen goldenen und verschiedener anderer Staatsmedaillen.

Interessenten erhalten bei Zusendung auf diese Zeitung illustrirte Preisliste etc. gratis.

Max Kohl, Chemnitz i. S.

Werkstätte für Präzisionsmechanik,

fertigt als Spezialität:

Funkeninduktoren für Gleichstrom mit veränderlicher Selbstinduktion für jede Spannung bis 250 Volt durch Induktionskommutator nach Kohl; für **Wehnelt-Unterbrecher** mit **einem** oder **mehreren Kontaktstiften; gleichgut** geeignet für **Anwendung weicher, mittelweicher** oder **harter** Röntgenröhren; für **ganz langsame** und **allerschnellste** Unterbrechungen verwendbar; die Einrichtung ermöglicht **gröeste Schonung** der Röntgenröhren bei sehr geringem Stromverbrauch und liefert **grossartige Durchleuchtungen.** Bei Anwendung der **Schaltung** für **mittelweiche Röhren** kann **jeder rotierende Unterbrecher** in **voller Leistung** betrieben werden.

Singende Bogenlampe.

Bestehend aus Mikrophon auf Stativ, Drosselspule u. einfachem Handregulator ℳ 126.— Vorschaltwiderstand f. 110 Volt, 10 Amp. „ 32.— Derselbe für 220 Volt „ 52.— mehr.

Diese Widerstände können wegfallen, wenn schon vorhanden.

Elektrolyt-Unterbrecher

nach Dr. **Wehnelt,** sowie dazu geeignete Funkeninduktoren und Röntgenröhren.

Neu! **Röntgenröhren,** *Neu!*

speziell für den **Elektrolyt-Unterbrecher** hergestellt,

Dieselben ermöglichen Beckenaufnahmen in 10—20 Sekunden.

Projektionsapparate für Bogenlicht, Gleich- oder Wechselstrom, Kalklicht, Acetylen- oder Zirkonbeleuchtung, mit angesetzter optischer Bank.

Durch Aufsetzen einzelner Ansätze ist es möglich, die Projektions-Apparate für alle Polarisations-, Doppelbrechungs-, Interferenz- und Lichtbrechungserscheinungen zu verwenden!

Fabrikation physikalischer Instrumente, Apparate nach Tesla, Hertz, Marconi.

Vollständige Einrichtungen von physikalischen u. chem. Auditorien in gediegener, zweckmäßiger Ausführung.

Rotierende Vacuumpumpe, Kraftbedarf ca. 1/3 Pf., ohne Ventile, brauchbare Wasser, entleeren in ca. 15 bis 20 Sec. einen Recipienten von 2 l Inhalt auf 4 mm Hg. Druck, speziell für physikalische u. namentlich chemische Arbeiten geeignet; werden mit Ansatzbenzinmotor, Riemen, oder in Verbindung mit Elektromotoren geliefert; auch vorzüglich als Gebläse verwendbar.

Spezial-Listen auf Wunsch.

= Universal- =
Projections-Apparat

Illustrirte Preislisten und Aufgabe von Referenzen auf Verlangen.

Illustrirte Preislisten und Aufgabe von Referenzen auf Verlangen.

von

E. Leybold's Nachfolger,

Köln a. Rh.,

ermöglicht durch einfaches Auswechseln von besonders construirten Ansätzen sämmtliche Vorlesungsversuche über Lichtbrechung, Spectralerscheinungen, Interferenz, Beugung, Polarisation, Doppelbrechung, Projection horizontaler Gegenstände, Projection magnetischer und elektrischer Kraftlinien ohne Verwendung einer optischen Bank bequem und sicher auszuführen.

Mit einer Beilage von **Obersahlmeister Fischer, Liesa.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

902. № 11.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

E. A. C. OHM, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 9. HEFT 3.

DER GANZEN REIHE 314. BANDES 3. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

LEIPZIG, 1902.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Bestellungen auf die „Annalen" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 38 M.

(Ausgegeben am 21. October 1902.)

Inhalt.

1. J. Zenneck. Ueber inductiven magnetischen Widerstand . . 497
2. Herbert Hauerath. Eine Differentialmethode zur Bestimmung kleiner Gefrierpunktserniedrigungen 522
3. F. A. Schulze. Ueber das Verhalten einiger Legirungen zum Gesetz von Wiedemann und Franz 555
4. P. Drude. Zur Construction von Teslatransformatoren, Schwingungsdauer und Selbstinduction von Drahtspulen . . . 590
5. P. Drude. Resonanzmethode zur Bestimmung der Periode der oscillatorischen Condensatorentladung 611
6. Max Planck. Ueber die von einem elliptisch schwingenden Ion emittirte und absorbirte Energie 619
7. Max Planck. Ueber die Verteilung der Energie zwischen Aether und Materie 629
8. P. Lenard. Ueber die Elektricitätsleitung in Flammen . . 642
9. H. Wommelsdorf. Die Condensatormaschine. Eine neue Anordnung zur Erregung von Influenzelektricität 651
10. W. Wien. Ueber die Natur der positiven Elektronen . . . 660
11. Clemens Schaefer. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Elasticität der Elemente 665
12. Louis Lownds. Ueber das Verhalten des krystallinischen Wismuts im Magnetfeld 677
13. Ludwig Matthiessen. Ueber die Bedingungsgleichungen der aplanatischen Brechung von Strahlenbündeln in beliebigen krummen Oberflächen 691
14. G. C. Schmidt. Ueber die chemischen Wirkungen der Canalstrahlen 703
15. H. Diesselhorst. Zur ballistischen Methode der Messung von Elektricitätsmengen 712
16. Th. Erhard. Eine Fehlerquelle bei magnetometrischen Messungen 724
17. O. Lehmann. Berichtigung 727

Manuscripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude**, zu senden. Seine Adresse ist Giessen, Naturwissenschaftliches Institut.

Es wird gebeten, die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.

1902. № 11.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 9.

1. *Ueber inductiven magnetischen Widerstand;* *von J. Zenneck.*

Bei einer Reihe von Erscheinungen aus dem Gebiete der elektromagnetischen Schwingungen kann die Vorstellung des „inductiven magnetischen Widerstandes" (magnetische Inductanz) sehr gute Dienste leisten, wenn man sich *vom Verlauf der Erscheinungen nur qualitativ Rechenschaft geben oder diese Erscheinungen elementar darstellen* will.

Zweck des Folgenden ist, die Einführung dieses Begriffes näher zu begründen, den Betrag desselben für einfache Fälle anzugeben und die Brauchbarkeit desselben an einer Anzahl zum grössten Teil bekannter Erscheinungen aus dem Gebiet der langsamen elektromagnetischen Schwingungen (Wechselströme der üblichen Frequenz[1]) zu zeigen.

A. Theoretisches.

§ 1. Der schematische Fall.

Man gelangt zu dieser Vorstellung im einfachsten Falle durch folgende Ueberlegung.

Ein linearer magnetischer Kreis sei dadurch gebildet, dass ein lamellirter Eisenring von der Länge l, dem gegen l sehr kleinen Querschnitt q und der constanten magnetischen Permeabilität μ mit einer Spule S_1 bewickelt ist, die N_1 Windungen besitzt und der von aussen der Strom i_1 zugeführt wird. Ausserdem soll der Ring noch von einer zweiten kurzgeschlossenen Spule S_2 umgeben sein, deren Windungszahl N_2, Gesamtwiderstand w_2 und inducirte Stromstärke i_2 sei. Streuung soll keine vor-

1) Dass der Begriff des inductiven magnetischen Widerstandes sich auf dem Gebiet der schnellen elektromagnetischen Schwingungen bewährt, gedenke ich an anderer Stelle nachzuweisen.

handen sein: alle Kraftlinien von S_1 sollen durch S_2 hindurchgehen und umgekehrt.

Für den magnetischen Inductionsfluss Q in dem magnetischen Kreise gilt dann:

$$Q w_m = \frac{N_1 i_1}{V} + \frac{N_2 i_2}{V}, \tag{1}$$

worin

$$w_m = \frac{l}{q \mu} \tag{2}$$

den „Ohm'schen magnetischen Widerstand" und V eine nur vom Maasssystem abhängige Constante[1]) bezeichnet.

i_2 ergiebt sich aus

$$i_2 w_2 = - \frac{N_2}{V} \cdot \frac{d Q}{d t}. \tag{3}$$

Setzt man „die äussere magnetomotorische Kraft"[2]) $N_1 i_1 / V = M$ und führt man die Abkürzung

$$p_m = \frac{N_2^2}{w_2} \cdot \frac{1}{V^2} \tag{4}$$

ein, so geht Gleichung (1) über in

$$Q w_m = M - p_m \frac{d Q}{d t}. \tag{5}$$

Ebenso wie im elektrischen Stromkreis neben der äusseren elektromotorischen Kraft noch eine inducirte $= -p\,(di/dt)$ (*p* Selbstinductionscoefficient) *wirkt, so erhält man auch für den magnetischen Kreis ausser der äusseren magnetomotorischen Kraft noch eine inducirte vom Betrage* $= - p_m (dQ/dt)$.[3])

Im Falle sinusförmiger Erregung ergeben sich natürlich für den magnetischen Kreis genau dieselben Beziehungen

1) Vgl. E. Cohn, Das elektromagnetische Feld, p. 276 ff. Leipzig 1900.

2) Magnetomotorische Kraft = Linienintegral der magnetischen Feldintensität längs des geschlossenen Ringes.

3) Die Vorstellung, dass eine Secundärspule vom Standpunkte des magnetischen Kreises als eine „magnetische Selbstinduction" betrachtet werden könne, habe ich in der mir zugänglichen Literatur nur in einer Bemerkung von J. A. Fleming anlässlich der Fortpflanzung magnetischer Wellen gefunden (Proc. Roy. Inst. **13**. p. 311. 1890/92): „If . . . we throttle a magnetic circuit, such as a laminated iron bar with copper coils closed upon themselves, and place a magnetising coil at one end, the closed conducting circuits hinder the rise of magnetic induction in the bar; in other words, they give it what may be called *„magnetic self-induction."* Vgl. p. 499 Anm. 1.

zwischen magnetischem Inductionsfluss und äusserer magnetomotorischer Kraft, wie für den Wechselstromkreis zwischen Stromstärke und äusserer elektromotorischer Kraft.[1])

Ist also M von der Form $M_0 \sin \pi n t$, so wird:

$$Q = \frac{M}{\sqrt{w_m^2 + (\pi n p_m)^2}} \cdot \sin(\pi n t - \delta),$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\pi n p_m}{w_m}.$$

Durch die Secundärspule erhält der Eisenkern ausser seinem Ohm'schen magnetischen Widerstand w_m noch einen inductiven magnetischen Widerstand vom Betrage $\pi n p_m$.

Ist der Querschnitt des Eisenringes zu gross, als dass die Annahme eines *linearen* magnetischen Kreises noch am Platze wäre, so ändert sich nur Gleichung (2). w_m bleibt aber bei derselben Bewickelungsart ausschliesslich Function der Dimensionen und der Permeabilität des Ringes.

§ 2. Streuung vorhanden.

Die Annahme, dass eine merkbare Streuung nicht vorhanden ist, dass also alle Kraftlinien von S_1 durch S_2 hindurchgehen und umgekehrt, soll aufgegeben werden.

Es ist dann zu unterscheiden, ob trotzdem noch alle Kraftlinien von S_2 im Eisenring und demnach auch durch S_1 hindurch verlaufen, oder ob dies nicht zutrifft.

Im ersteren Falle ändert sich an den Beziehungen von § 1 nichts, wenn unter Q der im Eisen verlaufende, beiden Spulen gemeinsame Inductionsfluss verstanden wird.

Liegt aber der zweite Fall vor, verlaufen die Kraftlinien von S_2 nicht alle im Eisenring und damit durch S_1 hindurch, so verliert Gleichung (3) ihre Gültigkeit. Der Selbstinductionscoefficient von S_2 besteht nun aus zwei Teilen. Der erste Teil rührt von solchen Kraftlinien her, die im Eisenring und gleichzeitig durch S_1 hindurch verlaufen, der zweite Teil von

1) Dass man die Gesetze des Wechselstromkreises auf magnetisches Gebiet übertragen könne, ist in Bemerkungen von Ch. Steinmetz (Elektrotechn. Zeitschr. 11. p. 346. 1890) und E. T. Carter (Elektrotechn. Zeitschr. 11. p. 464. 1890) angedeutet.

denjenigen, die nur durch S_2, nicht auch S_1 hindurchgehen. Der letztere Teil des Selbstinductionscoefficienten möge mit s_2 bezeichnet werden. Dann tritt an Stelle von Gleichung (3)

$$i_2 w_2 = -\frac{N_2}{V}\cdot\frac{dQ}{dt} - s_2\frac{di_2}{dt}. \tag{3a}$$

Im Falle, dass der erregende Strom i_1 ein sinusförmiger Wechselstrom von der Wechselzahl n ist, kann d/dt durch $\iota\pi n$ ($\iota = \sqrt{-1}$) und umgekehrt ersetzt und Gleichung (3a) auf die Form gebracht werden

$$i_2 = -\frac{N_2\cdot w_2}{w_2^2 + (\pi n s_2)^2}\cdot\frac{1}{V}\cdot\frac{dQ}{dt} - \frac{N_2\cdot(\pi n)^2\cdot s_2}{w_2^2 + (\pi n s_2)^2}\cdot\frac{1}{V}\cdot Q.$$

Wird das in Gleichung (1) eingesetzt, so erhält man an Stelle von Gleichung (5)

$$Q w_m' = M - p_m\frac{dQ}{dt}, \tag{5a}$$

wo

$$w_m' = w_m + \frac{N_2^2\cdot(\pi n)^2\cdot s_2}{w_2^2 + (\pi n s_2)^2}\cdot\frac{1}{V^2},$$

$$p_m = \frac{N_2^2\cdot w_2}{w_2^2 + (\pi n s_2)^2}\cdot\frac{1}{V^2},$$

d. h. *die Wirkung von S_2 auf das magnetische Wechselfeld im Eisenring ist dieselbe, wie wenn der von ihr umschlossene Raum einen inductiven magnetischen Widerstand vom Betrage $\pi n p_m$ erhalten hätte und ausserdem noch sein Ohm'scher magnetischer Widerstand vermehrt worden wäre.*

§ 3. Unvollkommen geschlossener Eisenring.

Erhält der Eisenring an der Stelle, an welcher sich S_2 befindet, einen relativ schmalen Schlitz (vgl. Fig. 1), so gelten für die S_1 und S_2 gemeinsamen Kraftlinien noch die Beziehungen von § 2. Nur wird nicht nur w_m, sondern im allgemeinen auch s_2 in diesem Falle für dieselbe Spule einen anderen Wert annehmen als im Falle von § 2. Es gilt aber auch hier: der von S_2 umschlossene Raum verhält sich so, als ob sein Ohm'scher magnetischer Widerstand vergrössert und ausserdem noch ein inductiver magnetischer Widerstand hinzugekommen wäre.

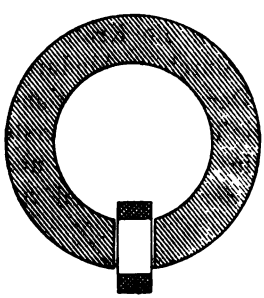


Fig. 1.

§ 4. Spule im beliebigen Wechselfelde.

Durch eine Windung der Spule werde eine Fläche gelegt. Der Inductionsfluss durch dieselbe sei, wenn die Spule offen ist gleich Q_0, wenn sie kurz geschlossen ist gleich Q. p sei der Selbstinductionscoefficient, w der Widerstand, N die Windungszahl und i der Strom der Spule. Dann gilt mit um so grösserer Annäherung, je geringer die Windungszahl ist und je näher die Windungen bei einander liegen:

$$Q = Q_0 + \frac{pV}{N} \cdot i,$$

$$iw = -\frac{N}{V} \cdot \frac{dQ}{dt},$$

also:

$$Q = Q_0 - p_m \cdot \frac{dQ}{dt},$$

wo

$$p_m = \frac{p}{w}.$$

Bei sinusförmigem Wechselfelde, $Q_0 = Q_{0\,\max.} \cdot \sin \pi n t$, wird:

$$(6\,b) \quad \begin{cases} Q = \dfrac{Q_{0\,\max.}}{\sqrt{1 + (\pi n p_m)^2}} \cdot \sin(\pi n t - \delta), \\ \operatorname{tg} \delta = \pi n p_m. \end{cases}^{1})$$

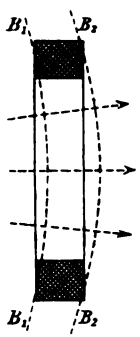


Fig. 2.

Man denke sich nun die Spule so ins Feld gebracht, dass ihre Axe die Richtung der Kraftlinien an der betreffenden Stelle hat. B_1 und B_2 seien Niveauflächen, welche sich den Endflächen der Spule möglichst genau anschmiegen. S_m sei die magnetische Spannung (das Linienintegral der magnetischen Feldintensität) zwischen B_1 und B_2, solange die Spule noch offen ist. Dann kann Q_0 durch S_m/w_m ersetzt und unter w_m der magne-

1) L. Arons (Wied. Ann **65**. p. 590—594. 1898) hat den Fall eines einfachen Leiterkreises im beliebigen magnetischen Wechselfelde in strengerer Weise behandelt. Sein Resultat kann ohne Schwierigkeit auf die hier gegebene Form gebracht werden.

tische Widerstand des Raumes, der durch B_1 und B_2 einerseits, die Wicklungen der Spule andererseits begrenzt wird, verstanden werden. Gleichung (6b) wird dann zu

$$Q = \frac{S_{m\,\max.}}{w_m \sqrt{1 + (\pi n p_m)^2}} \cdot \sin(\pi n t - \delta),$$

$$\operatorname{tg} \delta = \pi n p_m,$$

d. h. *für den in der Richtung der Spulenaxe erfolgenden Inductionsfluss — bez. bei schiefer Stellung der Spule für die Componente des Inductionsflusses in der Richtung der Spulenaxe — verhält sich der von der Spule umschlossene Raum so, als ob zu seinem Ohm'schen magnetischen Widerstande noch ein inductiver magnetischer Widerstand vom Betrage $\pi n p\, w_m / w$ hinzugekommen wäre.*

§ 5. Dünne Metallröhren.

In allen bisher behandelten Fällen kann, ohne dass sich qualitativ etwas ändert, die Secundärwicklung bez. -spule durch eine Metallröhre ersetzt werden, deren Wandstärke d sehr klein ist gegen ihren Radius r.

In dem Falle von § 1, wenn also der ganze Eisenring mit einer Metallröhre umkleidet ist, wird

$$N_2 = 1, \qquad w_2 = \frac{2\pi r}{d l \lambda}$$

(λ = Leitvermögen der Röhre) und also:

$$p_m = \frac{d l \lambda}{2\pi r} \cdot \frac{1}{V^2}. \tag{4c}$$

Der inductive magnetische Widerstand $\pi n p_m$ kann auf die Form gebracht werden:

$$\pi n p_m = w_m \,.\, d r \frac{\alpha}{2},$$

wenn w_m den Ohm'schen magnetischen Widerstand des Innenraumes der Röhre bei der Anordnung von § 1 bezeichnet und

$$\alpha = \frac{\pi n \lambda \mu}{V^2}$$

gesetzt ist.

Der von der Röhre eingeschlossene Raum repräsentirt für die in der Richtung der Axe hindurchtretenden Kraftlinien einen

inductiven magnetischen Widerstand, der cet. par. der Wandstärke und dem Leitvermögen der Röhre proportional ist.

Die Gleichung (4c) gilt auch dann noch, wenn es sich nicht wie in § 1 um eine zum Ring geschlossene, sondern um eine *unendlich lange geradlinige* Röhre handelt, innerhalb deren die Induction die Richtung der Axe hat. Es gilt demgemäss noch sehr annähernd für die mittleren Partien einer *genügend langen* Röhre. Für Röhren *beliebiger Länge* ist das Resultat noch mit grosser Annäherung zu gebrauchen, wenn dieselben in den Anordnungen von § 2 oder 3 an Stelle der Secundärspule verwendet werden. Für *sehr kurze* Röhrenstücke im beliebigen Wechselfelde liefert die Behandlung von § 4 ebenfalls einen jedenfalls annähernd der Wandstärke und dem Leitvermögen proportionalen inductiven magnetischen Widerstand.

Beispiel: Ein Cylinder aus dünnen Eisendrähten (Permeabilität 1000 mal grösser als diejenige der Luft) von 5 cm Durchmesser ist von einer Messingröhre von 1 mm Wandstärke (Leitvermögen 12 mal grösser als dasjenige von Quecksilber) umschlossen.

Für diesen Fall liefert die obige Formel bei einer Wechselzahl von 100/sec:

$$\pi n p_m = \text{ca. } 126\, w_m.$$

§ 6. Dicke Metallröhren.

Wird unter den Voraussetzungen von § 1 die Secundärspule durch eine sehr dicke Metallröhre ersetzt, so treten zwei Aenderungen ein.

a) Die von der elektrischen Strömung in der Röhrenwand erzeugten Magnetkraftlinien verlaufen nur teilweise im Lumen der Röhre, zum Teil auch ausserhalb desselben in der Röhrenwandung. Es wäre deshalb streng genommen das Verfahren von § 2 am Platze, welches abgesehen von einem inductiven noch eine Vermehrung des Ohm'schen magnetischen Widerstandes liefern müsste. Wenn aber das Innere der Röhre, so wie es in § 1 angenommen wurde, sehr viel höhere magnetische Permeabilität besitzt, als die Röhrenwand (wenn also das Innere aus lamellirtem Eisen, die Wand aus Kupfer besteht), so kann von den innerhalb der Röhrenwand verlaufenden Kraftlinien gegenüber denjenigen im Innern abgesehen werden.

b) Die Strömung A an den verschiedenen Punkten des Röhrenquerschnittes ist nicht mehr constant, sondern Function des Abstandes ϱ des betreffenden Punktes von der Röhrenaxe. Es tritt jetzt an Stelle von Gleichung (1)

$$Q w_m = M + \frac{l}{V} \int_r^R A_\varrho \, d\varrho ,$$

wenn r der innere, R der äussere Radius der Röhre ist, und an Stelle von Gleichung (3) § 1

$$A_\varrho = \frac{\lambda}{2\pi\varrho} \cdot E_\varrho$$
$$= \frac{-\lambda}{2\pi\varrho} \cdot \frac{1}{V} \frac{dQ}{dt} .$$

(E_ϱ = elektromotorische Kraft längs eines Kreises vom Radius ϱ, dessen Mittelpunkt auf der Röhrenaxe liegt und dessen Ebene senkrecht dazu ist.)

Das liefert oben eingesetzt:

$$Q w_m = M - p_m \frac{dQ}{dt} ,$$

wo

$$p_m = \frac{l \cdot \lambda}{2\pi V^2} (\log R - \log r).$$

Demnach der inductive magnetische Widerstand

$$\pi n p_m = w_m \cdot \frac{\alpha}{2} \cdot r^2 (\log R - \log r).$$

Der inductive magnetische Widerstand wächst also um so mehr, je grösser cet. par. die Wandstärke ist, ohne ihr aber wie bei dünnen Röhren proportional zu sein.

Im übrigen gilt das § 5 am Schluss gesagte auch hier, nur genügt für kurze Röhrenstücke im beliebigen Wechselfelde die Behandlung von § 4 nicht mehr.

§ 7. Massiver Metallcylinder.

Wird im Falle von § 1 der Eisenring statt durch lamellirtes durch massives Eisen von kreisförmigem Querschnitt (Radius r)

gebildet, so ergiebt sich für die magnetische Feldintensität M_ϱ im Abstand ϱ von der Axe:

$$l M_\varrho = M + \frac{l}{V}\int_\varrho^r \Lambda_\varrho \, d\varrho,$$

$$\frac{\partial M_\varrho}{\partial \varrho} = -\frac{1}{V}\Lambda_\varrho. \tag{1 d}$$

Ferner ist:

$$E_\varrho = -\frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial t}\int_0^\varrho \mu M_\varrho \cdot 2\pi\varrho \, d\varrho,$$

$$\frac{\partial E_\varrho}{\partial \varrho} = -\frac{\mu}{V}\cdot 2\pi\varrho\cdot\frac{\partial M_\varrho}{\partial t}, \tag{3 d}$$

andererseits aber:

$$E_\varrho = \frac{2\pi\varrho}{\lambda}\cdot\Lambda_\varrho.$$

Setzt man dies in Gleichung (3 d) ein und substituirt man für Λ seinen Wert aus Gleichung (1 d), so folgt

$$\frac{\partial^2 M_\varrho}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial M_\varrho}{\partial \varrho} - \frac{\lambda\mu}{V^2}\cdot\frac{\partial M}{\partial t} = 0.$$

Man erhält also für die magnetische Feldintensität genau dieselbe Differentialgleichung, die man für die elektrische Feldintensität E in einem von einem variabeln Strom durchflossenen Draht bekommt.[1])

Die Ausdrücke für den scheinbaren Ohm'schen (w'_m § 2) und den inductiven magnetischen Widerstand ($\pi n p_m$) ergeben sich in ganz analoger Weise wie die entsprechenden elektrischen Widerstände. Sie folgen aus der Gleichung

$$w'_m + \iota\pi n p_m = \frac{\iota l \pi n \lambda}{2\pi V^2}\left[\frac{M_\varrho}{\varrho\dfrac{\partial M}{\partial \varrho}}\right]_{\varrho=r}.$$ [2])

---

1) Vgl. E. Cohn, l. c. p. 356 ff. Dort findet sich auch eine allgemeine Ableitung.

2) Diese Gleichung tritt an Stelle von

$$w' + \iota\nu(p' - P) = \frac{\iota l \mu \nu}{2\pi V^2}\left[\frac{E}{\varrho\dfrac{\partial E}{\partial \varrho}}\right]_{\varrho=r}$$

bei E. Cohn, l. c. p. 364.

Für die angenäherte Ausrechnung sind zwei Fälle zu unterscheiden[1])

a) $r\sqrt{\frac{\alpha}{2}}$ gross gegen 1.

Dann wird um so genauer, je grösser $r\sqrt{\alpha/2}$ ist

$$w'_m = \pi n p_m = w_m \cdot \tfrac{1}{2}\sqrt{\frac{\alpha}{2}} \cdot r. \tag{7a}$$

Im Bereich der Gültigkeit dieser Formel wird um so genauer, je grösser $r\sqrt{\alpha/2}$ ist, der scheinbare Ohm'sche magnetische Widerstand gleich dem inductiven und demnach die Phasendifferenz zwischen magnetomotorischer Kraft und Feld gleich 45°.

Für Eisen von einer mittleren Permeabilität (1000 mal grösser als diejenige der Luft) und einer mittleren Leitfähigkeit (8 mal grösser als diejenige von Quecksilber) und für die übliche Wechselzahl von 100/sec wird α = ca. 336/cm², $\sqrt{\alpha/2}$ = ca. 13/cm. Die Formel gilt also unter den gemachten Voraussetzungen für Eisenstäbe, deren Radius wesentlich grösser als ca. 1 mm und geht dann über in

$$w'_m = \pi n p_m = w_m \cdot 6{,}5 \cdot r.$$

b) $\beta = r^2 \cdot \frac{\alpha}{4}$ kleiner als 1.

Dann wird:

$$\begin{cases} w'_m = w_m \left(1 + \frac{\beta^2}{12} \ldots\right), \\ \pi n p_m = w_m \beta \left(\frac{1}{2} - \frac{\beta^2}{48} \ldots\right). \end{cases} \tag{7b}$$

Für Eisen der angegebenen Eigenschaft gelten diese Formeln, wenn $r < 1{,}1$ mm und werden dann zu

$$w'_m = w_m \left(1 + \frac{84^2}{12} \cdot r^4 \ldots\right),$$

$$\pi n p_m = w_m 84 r^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{84^2 \cdot r^4}{48} \ldots\right).$$

Mit zunehmendem Radius nimmt der scheinbare Ohm'sche magnetische Widerstand nur sehr langsam, der inductive und damit die Phasendifferenz zwischen magnetomotorischer Kraft und Feld sehr rasch zu.

Beispiel: Eine Spule, deren Axe einen Kreis bildet und deren innerer Radius 5 cm ist, besitze einmal einen massiven

1) Vgl. E. Cohn, l. c.

Eisenstab als Kern und dann einen solchen aus 1 mm dicken Eisendrähten. Permeabilität, Leitvermögen und Wechselzahl seien die oben angegebenen.

Für den ersten Fall ergeben die Formeln a)

$$w'_m = \pi n p_m = 32{,}5 \quad . w_m,$$

$$\sqrt{w'^2_m + (\pi n p_m)^2} = \text{ca. } 50 \, . w_m,$$

$$\delta = 45^0,$$

für den zweiten Fall folgt aus den Formeln b)

$$w'_m = 1{,}004 \, . w_m,$$

$$\pi n p_m = 0{,}105 \, . w_m,$$

$$\sqrt{w'^2_m + (\pi n p_m)^2} = 1{,}01 \quad . w_m \, ^1),$$

$$\delta = 5^0 \; 58'.$$

Die Amplitude der Induction im Innern der Spule ist bei Wechselstrom im zweiten Falle merklich dieselbe, im ersten Falle ca. 50 mal kleiner als bei Gleichstrom. Ebenso ist die Phasenverschiebung zwischen magnetomotorischer Kraft und Induction im zweiten Falle minimal, während sie sich im ersten 45^0 nähert. —

Die ganze Behandlung gilt nicht nur für Eisenstäbe oder Drähte, die zum Ring geschlossen sind, sondern auch für gerade Eisencylinder von genügender Länge, wenn die Anordnung so ist, dass bei Gleichstrom in dem Eisencylinder ein der Axe paralleles, homogenes magnetisches Feld entstehen würde.

§ 8. Metallscheibe.

Auf die Gleichungen von § 7 führt ausserdem noch das folgende Beispiel. Es möge in der Anordnung von § 3 der Schlitz statt von einer Spule umgeben, von einer massiven Metallscheibe ausgefüllt sein. Der Radius der Scheibe sei

---

1) Nimmt man darauf Rücksicht, dass in diesem Falle das Innere der Spule nicht vollkommen mit Eisen ausgefüllt ist, so hat man diesen Wert noch mit ca. 1,1 zu multipliciren.

gleich dem des Eisenringes, die Dicke l, die Permeabilität μ; l_1 bezeichne die Länge des Eisenkernes, μ_1 dessen Permeabilität. (Fig. 3.)

Für $\mathfrak{M} = \mu \mathsf{M}$ ergiebt das Verfahren von § 7 die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{M}_\varrho}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial \mathfrak{M}_\varrho}{\partial \varrho} - \frac{\lambda}{V^2} \cdot \frac{l}{\frac{l}{\mu} + \frac{l_1}{\mu_1}} \cdot \frac{\partial \mathfrak{M}_\varrho}{\partial t} = 0.$$

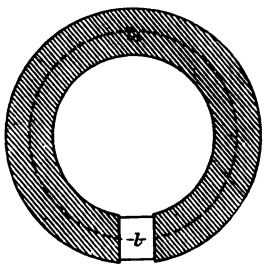


Fig. 3.

Besteht die Scheibe aus einem nicht ferromagnetischen Metalle, ist also μ_1 sehr gross gegen μ, so geht diese Gleichung mit grosser Annäherung über in:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{M}_\varrho}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial \mathfrak{M}_\varrho}{\partial \varrho} - \frac{\lambda \mu}{V^2} \cdot \frac{\partial \mathfrak{M}_\varrho}{\partial t} = 0.$$

Man bekommt also für $\mathfrak{M}$ dieselbe Gleichung wie oben für M. Da ausserdem w'_m und p_m sich in $\mathfrak{M}$ ebenso ausdrücken wie in M — die betreffende Gleichung wird

$$w'_m + \iota \pi n p_m = \frac{\iota l \pi n \lambda}{2 \pi V^2} \left[\frac{\mathfrak{M}_\varrho}{\varrho \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial \varrho}} \right]_{\varrho = r} -,$$

so gelten auch für diesen Fall die Formeln von § 7.

Für Kupfer, dessen Leitvermögen etwa 55 mal grösser als dasjenige von Quecksilber ist und dessen Permeabilität gleich derjenigen der Luft gesetzt werden kann, und für eine Wechselzahl von 100/sec, wird $\sqrt{\alpha/2} = 1{,}07/\text{cm}$. Für Kupferscheiben also, deren Radius sehr viel grösser als 1 cm ist, kann die Formel a) von § 7 verwandt werden. Sie liefert

$$w'_m = \pi n p_m = w_m \,.\, 0{,}5 \,.\, r$$

und für eine Kupferscheibe von 5 cm Radius

$$w'_m = \pi n p_m = 2{,}5\, w_m,$$

$$\sqrt{w'^2_m + (\pi n p_m)^2} = 3{,}5\, w_m,$$

$$\delta = 45^0 \text{ approx.},$$

während also der magnetische Widerstand des Schlitzes durch die Füllung mit der Kupferscheibe nur auf seinen $3^1/_2$ fachen Betrag gebracht wird, hat die Kupferscheibe doch eine beträchtliche Phasenverschiebung zwischen magnetomotorischer Kraft und Induction im Eisenring zur Folge. —

Ist der Radius der Kupferscheibe R grösser als derjenige des Eisenringes r, so kommt zu dem oben berechneten magnetischen Widerstand noch hinzu der inductive magnetische Widerstand des in Fig. 4 schraffirten Teiles der Scheibe. Für diesen darf bei dieser Anordnung der Ausdruck von § 6 benutzt werden. Er liefert für einen äusseren Radius $R = 10$ cm:

Fig. 4.

$$\pi n p_m = w_m \cdot \frac{\alpha}{2} \cdot r^2 (\log R - \log r) = 19\, w_m.$$

Im ganzen wird also für eine solche Kupferscheibe:

$$w'_m = 2{,}5\, w_m,$$
$$\pi n p_m = (2{,}5 + 19)\, w_m = 21{,}5\, w_m,$$
$$\sqrt{w'^2_m + (\pi n p_m)^2} = 21{,}6\, w_m,$$
$$\delta = \text{ca. } 83^\circ\ 22'.$$

Eine Vermehrung des Radius der Kupferscheibe verursacht also eine ganz erhebliche Steigerung des inductiven magnetischen Widerstandes und damit der Phasendifferenz δ.

§ 9. Resultat.

Geschlossene Spulen, metallene Röhren, Stäbe oder Scheiben verhalten sich im magnetischen Wechselfelde gegenüber der magnetischen Induction in der Richtung ihrer Axe so, als ob ihr magnetischer Widerstand erhöht worden wäre. Diese scheinbare Erhöhung des magnetischen Widerstandes besteht bei kurz geschlossenen Spulen und Metallröhren vorwiegend darin, dass zu dem Ohm'schen magnetischen Widerstand, wie er durch Dimensionen und Permeabilität bestimmt ist, noch ein inductiver magnetischer Widerstand hinzutritt. Bei massiven metallenen Stäben oder Scheiben erfährt ausserdem noch der Ohm'sche magnetische Widerstand eine scheinbare Vermehrung.

Der Betrag des scheinbaren magnetischen Widerstandes (des Ohm'schen und inductiven) kann bei einfachen Anordnungen exact oder angenähert aus geometrischen Dimensionen, Leitvermögen und Permeabilität berechnet werden. Ist er berechnet, so *kann damit ebenso bequem operirt werden, wie*

Ein Ring aus feinen Eisendrähten, der eine mit Wechselstrom beschickte Wickelung trägt, ist an einer Stelle aufgeschnitten (vgl. Fig. 6). In dem Schlitze befinden sich in genau symmetrischer Stellung zwei gleiche Spulen S_1 und S_2. Vor S_1 kann eine Kupferplatte [1]) oder eine kurzgeschlossene Spule [2]) geschoben werden. Für diese Anordnung liefert die oben entwickelte Anschauung folgendes.

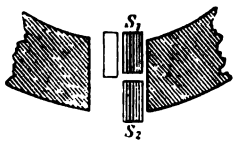


Fig. 6.

a) Da die Kupferplatte oder Spule eine Vermehrung des magnetischen Widerstandes an der Stelle, an welcher sie sich befindet, hervorruft, so muss der Inductionsfluss durch S_1 *geschwächt* werden, wenn vor S_1 die Kupferplatte oder kurzgeschlossene Spule geschoben wird.

Dem entspricht der Versuch: ein an S_1 angeschaltetes Hitzdrahtvoltmeter zeigte, ehe die Platte oder Spule vor S_1 war, 36, nachdem die Spule vor S_1 geschoben war 29, und als die Platte vor S_1 stand 17 Sct.

b) Da der Inductionsfluss durch S_2 zu dem durch S_1 sich umgekehrt verhält wie der magnetische Widerstand, dem die Kraftlinien auf dem Wege durch S_2, zu dem magnetischen Widerstand, dem sie auf dem Wege durch S_1 begegnen, so muss eine vor S_1 geschobene Spule oder Metallplatte eine *Vermehrung des Inductionsflusses durch* S_2 zur Folge haben, vorausgesetzt, dass der gesamte Inductionsfluss im Eisenring constant gehalten wird.

Auch dies bestätigt der Versuch. Das jetzt an S_2 angeschlossene Hitzdrahtvoltmeter zeigt, ehe Platte oder Spule vor S_1 steht, 36, wenn die Spule vor S_1 ist, 37, und wenn die Platte sich vor S_1 befindet, 39 Sct. Dass diese Zahlen quantitativ mit denen von a) nicht übereinstimmen, kann nicht auffallen, wenn man bedenkt, dass es sich bei dieser Anordnung keineswegs nur um eine einfache Verzweigung des Inductionsflusses zwischen S_1 und S_2 handelt.

c) Da der magnetische Widerstand der Spule und Platte jedenfalls zum Teil inductiv ist, so muss der Inductionsfluss

1) Dicke gleich 35 mm.

2) Fünf parallele Ringe aus Kupferdraht von 5 mm Durchmesser. Radius der Ringe gleich 4,5 cm.

durch S_1 gegen den durch S_2 in der Phase verschoben sein, wenn vor S_1 die Platte oder Spule steht. Die Phasenverschiebung muss relativ zur Schwächung der Amplitude grösser sein, wenn die *Spule* sich vor S_1 befindet, da diese vorwiegend *inductiven* magnetischen Widerstand besitzt, ohne den Ohm'schen magnetischen Widerstand merklich zu vermehren (§ 4 bez. 9).

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Auch das lässt sich leicht nachweisen. Man schliesst an S_1 und S_2 je ein Paar gleicher Spulen an. Die gemeinsame Axe des einen Paares bildet mit derjenigen des anderen einen rechten Winkel. Zwischen beide Spulenpaare wird eine Braun'sche Röhre — Axe der Röhre senkrecht zu den Axen der *beiden* Spulenpaare — gebracht. Man erhält auf dem Schirm der Röhre Fig. 7, Strom in S_1 und S_2 gleichphasig, wenn weder Metallplatte noch Spule vor S_1 steht; Fig. 8, geringe Phasenverschiebung[1]), wenn die Metallplatte, Fig. 9, grössere Phasenverschiebung, wenn die kurzgeschlossene Spule sich vor S_1 befindet.

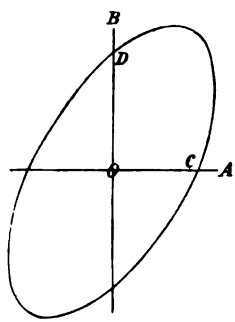


Fig. 10.

Die oben entwickelte Vorstellung giebt also von den hier in Betracht kommenden Verhältnissen so vollständig als nur möglich Rechenschaft. Die Vorstellung der „Schirmwirkung" hätte nur die unter a) besprochene Erscheinung geliefert.

1) Erhält man auf dem Schirm der Braun'schen Röhre als Resultante zweier zu einander senkrechten Schwingungen mit den Amplituden OA und OB (vgl. Fig. 10) eine Ellipse, welche die Strecke OA in C, OB in D schneidet, so ergiebt sich der Phasenwinkel φ zwischen beiden Schwingungen aus der Beziehung

$$\sin\varphi = \frac{OC}{OA} = \frac{OD}{OB}.$$

§ 12. Verminderung der Streuung durch Kupferplatten.

Von der Eigenschaft der nicht ferromagnetischen Metallplatten, den senkrecht zu ihrer Oberfläche auftreffenden Kraftlinien eines magnetischen Wechselfeldes einen bedeutend höheren Widerstand entgegenzusetzen als die Luft, kann zweckmässig Gebrauch gemacht werden, wenn es sich darum handelt, *die Streuung eines Eisenkörpers, in dem ein magnetisches Wechselfeld vorhanden ist, möglichst herabzudrücken.*

Man braucht den Eisenkörper nur in geeigneter Weise mit Kupferplatten zu umgeben: die Kraftlinien, die beim Austritt aus dem Eisenkörper einen sehr hohen Widerstand finden würden, drängen sich bei weitem mehr im Eisen zusammen, als wenn dasselbe von Luft oder einem anderen Isolator umgeben wäre.

Ein Versuch lieferte folgendes. Ein Cylinder von 5 cm Durchmesser, gebildet aus 0,4 mm-Eisendrähten, befand sich als Kern in einer mit Wechselstrom von 100 Wechseln/sec beschickten Spule S_1. Eine zweite, an ein Voltmeter angeschlossene Spule S_2 befand sich, 25 cm von S_1 entfernt, ebenfalls auf dem Eisencylinder. Das Voltmeter zeigte 61 Volt. Wurden nun auf den Eisencylinder zwischen S_1 und S_2 zwei der Länge nach aufgeschlitzte Kupferröhren von 2,3 mm Wandstärke geschoben, während der Abstand der beiden Spulen und der Strom in S_1 constant gehalten wurde, so gab das Voltmeter 76 Volt an.

Schon diese relativ dünnen Kupferplatten verminderten also die Streuung derart, dass die Induction im Eisencylinder an der Stelle von S_2 um ca. 25 Proc. höher wurde.

§ 13. Induction in massiven Eisencylindern. „Skineffect."[1])

Analog den Verhältnissen bei elektrischen Stromkreisen[2]), die von einem Wechselstrom durchflossen sind, ergeben die Gleichungen von § 7 für massive Eisencylinder, in denen

---

1) Vgl. G. Ferraris, Wissenschaftliche Grundlagen der Elektrotechnik p. 289. Leipzig 1901.

2) Vgl. E. Cohn, l. c. p. 357 ff.

ein sinusförmiger magnetischer Inductionsfluss stattfindet, das folgende:

a) Die Amplitude der magnetischen Induction ist nicht gleichförmig auf dem ganzen Querschnitt, nimmt vielmehr von der Oberfläche nach dem Innern continuirlich ab.

b) Die Phase der Induction ist in den einzelnen Punkten des Querschnittes nicht mehr dieselbe, sondern eine Function des Abstandes von der Axe.

Beide Erscheinungen ergeben sich qualitativ aus den oben entwickelten Anschauungen.

a) Man denke sich aus dem Eisenstab (Radius r) einen Cylinder vom Radius ϱ_1 herausgeschnitten. Dieser Cylinder ist dann von einer metallischen Röhre von der Dicke $r - \varrho_1$ umgeben. Sein Innenraum besitzt also ausser seinem normalen magnetischen Widerstand noch einen scheinbaren, teils inductiven, teils Ohm'schen. Für den Innenraum eines Cylinders mit dem Radius ϱ_2 ($\varrho_2 < \varrho_1$) gilt dasselbe. Aber sein scheinbarer magnetischer Widerstand rührt nicht nur her von der Röhre mit der Wandstärke $r - \varrho_1$, sondern dazu kommt noch der scheinbare magnetische Widerstand der Röhre mit der Dicke $\varrho_1 - \varrho_2$. Der scheinbare magnetische Widerstand ist also grösser im Cylinder vom Radius ϱ_2 als im Cylinder vom Radius ϱ_1. Daraus folgt aber: der scheinbare magnetische Widerstand (magnetische Impedanz) nimmt nach dem Innern des Eisenstabes stetig zu, die Amplitude der Induction muss also bei derselben äusseren magnetomotorischen Kraft stetig abnehmen.[1])

Fig. 11.

b) Da der scheinbare magnetische Widerstand im Innern des Eisencylinders jedenfalls zum Teil inductiv ist, und zwar je nach dem Abstand von der Axe verschieden gross, so muss die Induction im Innern gegenüber derjenigen an der Oberfläche eine vom Radius ϱ abhängige Phasenverschiebung zeigen.

1) Daraus folgt auch qualitativ die § 7 besprochene Erscheinung, dass ein massiver Eisenstab im ganzen für ein magnetisches Wechselfeld in der Richtung seiner Axe einen höheren magnetischen Widerstand repräsentirt als für ein stationäres magnetisches Feld.

Ein einfacher Demonstrationsversuch, der diese Verhältnisse illustrirt, ist der folgende. Auf eine Eisenröhre[1]) ist eine von einem Wechselstrom durchflossene Spule gesteckt. Eine zweite, ebenfalls auf der Röhre befindliche Spule ist mit einem Voltmeter verbunden; die Angabe des Voltmeters liefert dann ein Maass für die gesamte Induction an der betreffenden Stelle der Eisenröhre. Wird nun in die Eisenröhre ein in dieselbe passender Eisenkern geschoben, so ändert sich die Angabe des Voltmeters nicht merklich: fast der ganze Inductionsfluss verläuft in den äussersten Schichten der Eisenröhre; im Innern ist die Induction praktisch Null, gleichgültig ob sich dort Eisen oder Luft befindet.

Directer lässt sich das noch zeigen, wenn man den Kern mit einer Lage dünnen Kupferdrahtes bewickelt und in die Eisenröhre hineinbringt. Schliesst man die Enden dieses Drahtes an ein Voltmeter an, so erhält man auch dann, wenn das Voltmeter ohne Vorschaltwiderstand gebraucht wird, keinen merkbaren Ausschlag[2]), während unter denselben Umständen eine Spannung von 30 Volt auftrat, sobald die Eisenröhre entfernt wurde, sodass die magnetischen Kraftlinien nun in der Oberflächenschicht des Eisenkernes verliefen.

§ 14. Fortpflanzung magnetischer Wellen in Eisencylindern.[3])

Für die Fortpflanzung elektrischer Wellen längs Drähten liefert eine einfache, an den Kirchhoff'schen Ansatz[4]) sich anschliessende Ueberlegung das Resultat, dass die „Fortpflanzungsgeschwindigkeit" cet. par. um so kleiner sein muss, je grösser der Selbstinductionscoefficient pro Längeneinheit ist. Dieselbe Ueberlegung auf die Fortpflanzung der magnetischen Induction in Eisencylindern übertragen[5]) führt dort zu dem

1) Bei meinen Versuchen: äusserer Durchmesser gleich 4,8 cm, Wandstärke gleich 0,4 cm. Wechselzahl 100/sec.

2) Präcisions-Hitzdrahtvoltmeter von Hartmann & Braun: ohne Vorschaltwiderstand 1 Sct. = 0,1 Volt.

3) Nähere Angaben über diese Erscheinung z. B. bei A. Oberbeck, Habilitationsschrift, Halle 1878; Wied. Ann. 21. p. 672—697. 1884; Wied. Ann. 22. p. 73—84. 1884; E. T. Trouton, Nature 45. p. 42—43. 1891.

4) Vgl. G. Kirchhoff, Ges. Abhandl. p. 131.

5) Vgl. J. A. Fleming, l. c.

Ergebnis, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit um so kleiner sein muss, je grösser cet. par. die in § 1 als magnetischer Selbstinductionscoefficient p_m definirte Grösse (pro Längeneinheit) ist.[1])

Wird also ein Eisencylinder aus dünnen Eisendrähten gebildet, so muss nach § 7 die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der magnetischen Wellen eine relativ grosse sein. Sie muss nach § 5 bez. 9 kleiner werden, wenn derselbe Eisencylinder mit einer Metallröhre umgeben wird und zwar um so mehr, je grösser cet. par. die Wandstärke der Röhre ist. Sie muss nach § 7 relativ klein sein, wenn der Cylinder aus massivem hergestellt wird.

Zur Demonstration dieser Erscheinung empfiehlt sich folgende Anordnung.[2]) Auf dem Eisencylinder, innerhalb dessen die magnetischen Wellen erzeugt werden sollen, befindet sich eine mit Wechselstrom beschickte Spule S_1. Eine zweite, ebenfalls den Eisencylinder umschliessende Spule S_2 kann auf demselben verschoben werden. In Serie mit S_1 geschaltet sind zwei Spulen mit gemeinsamer verticaler Axe, zwischen denen sich eine Braun'sche Röhre — Axe horizontal — befindet. Der in S_2 inducirte Wechselstrom wird durch zwei horizontale

---

1) Für den elektrischen Strom i in einem linearen Leiter parallel der Axe (X-Richtung) erhält man die Differentialgleichung:

$$c\,p\,\frac{\partial^2 i}{\partial t^2} + c\,w\,\frac{\partial i}{\partial t} + \frac{\partial^2 i}{\partial x^2} = 0,$$

wenn c, p, w Capacität, Selbstinductionscoefficient und Widerstand pro Längeneinheit bezeichnet.

Für den magnetischen Inductionsfluss Q folgt aus analogen Annahmen:

$$c_m p_m \frac{\partial^2 Q}{\partial t^2} + c_m w_m \frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} = 0,$$

worin w_m bez. p_m den magnetischen Widerstand bez. Selbstinductionscoefficienten pro Längeneinheit und c_m eine der elektrischen Capacität pro Längeneinheit entsprechende Grösse bedeutet, welche aber nicht mit der von C. Grawinkel u. R. Strecker (Elektrotechn. Zeitschr. 12. p. 437. 1891) statt „magnetischen Widerstand" vorgeschlagenen „magnetischen Capacität" zu verwechseln ist.

2) Eine etwas andere Anordnung für denselben Zweck vgl. bei F. Braun, Wied. Ann. 60. p. 552—559. 1897.

Spulen — Axe derselben senkrecht zur Axe der Braun'sche Röhre — geschickt. Das Bild auf dem Schirm der Braun schen Röhre liefert dann ein relatives Maass für Amplitud

Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 20.

und Phase des in S_2 inducirten Wechselstromes und dan der magnetischen Induction im Eisencylinder an der Stel an welcher sich S_2 befindet. Ein Vergleich der Amplitu

und Phase an verschiedenen Stellen erlaubt ein Urteil über Dämpfung und Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen.

Ich erhielt bei derartigen Versuchen:

	S_2 unmittelbar bei S_1	S_2 12,5 cm von S_1	S_2 25 cm von S_1
I. Eisencylinder von 5 cm Durchmesser aus 0,4 mm-Eisendrähten	Fig. 12	Fig. 13	Fig. 14
II. Eisencylind. ebenso, mit Messingröhre von 0,55 mm Wandstärke umgeben	Fig. 12	Fig. 15	Fig. 16
III. Eisencylind. ebenso, mit Messingröhre von 1 mm Wandstärke umgeben	Fig. 12	Fig. 17	Fig. 18
IV. Massiver Eisencylinder bez. Eisenröhre von 4,8 cm äusserem Durchmesser	Fig. 12	Fig. 19	Fig. 20[1])

Ein Vergleich der Figuren von Reihe I zeigt, dass die Induction im Abstand von 12,5 und 25 cm nur sehr wenig in der Phase gegenüber der Induction in unmittelbarer Nähe von S_1 verschoben, dass also die Fortpflanzungsgeschwindigkeit eine relativ grosse ist. Aus den Figuren der Reihe II, III u. IV folgt eine ziemlich beträchtliche mit der Entfernung von S_1 wachsende Phasenverschiebung der Induction und demnach eine relativ geringe Fortpflanzungsgeschwindigkeit der magnetischen Welle. Ein Vergleich der Figuren der II. mit denjenigen der III. Reihe beweist, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit um so kleiner wird, je grösser der magnetische Selbstinductionscoefficient[2]), in diesem Falle je grösser die Wandstärke der Röhre ist.

Die Versuche bestätigen also alles, was sich aus dem Begriff der magnetischen Selbstinduction voraussagen liess.

§ 15. Erzeugung eines Drehfeldes durch schief gestellte Spulen.

Wird in ein homogenes magnetisches Wechselfeld eine kurz geschlossene Spule so hineingebracht, dass die Ebene

1) Die Deformation der Ellipsen rührt zum Teil von Oberschwingungen des Wechselstromes (vgl. J. Zenneck, Wied. Ann. 69. p. 854 bis 857. 1899), zum Teil von der Hysteresis des Eisens her.

2) Es verhält sich der magnetische Selbstinductionscoefficient in Reihe I zu dem in Reihe II und dem in Reihe III approx wie 0,017 : 69 : 126.

der Windungen einen schiefen Winkel mit den Kraftlinien des Feldes bildet, so entsteht im Innern der Spule ein Drehfeld.

Die Entstehung eines solchen ergiebt sich aus dem Begriff des inductiven magnetischen Widerstandes unmittelbar.

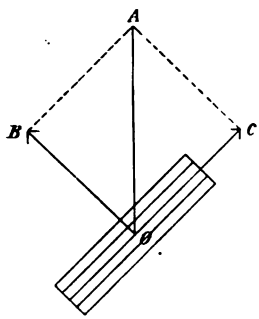


Fig. 21.

Man denke sich das magnetische Wechselfeld, dessen Richtung und Amplitude, ehe die Spule hineingebracht wurde, durch den Vector $O\,A$ dargestellt sein soll, zerlegt in ein Feld $O\,B$ in der Richtung der Spulenaxe und in ein Feld $O\,C$ senkrecht dazu. Für das erstere Feld besitzt die Spule einen gewissen inductiven magnetischen Widerstand (vgl. § 4). Die Componente $O\,B$ wird also — abgesehen von einer Verringerung der Amplitude — in der Phase verschoben; die Componente $O\,C$ dagegen bleibt ungeändert. Die Resultante der beiden Componenten muss jetzt ein — allerdings im allgemeinen nicht kreisförmiges — Drehfeld sein.

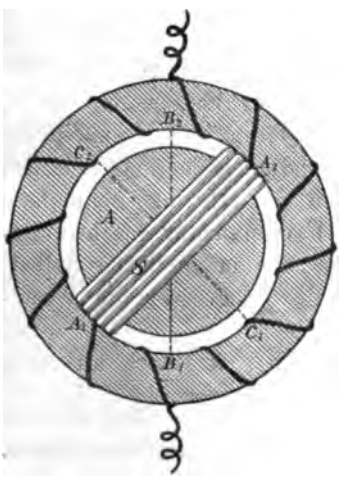


Fig. 22.

Ein *Einphasenmotor*, den ich nach diesem Princip für Demonstrationszwecke anfertigen liess, bestätigt dessen Richtigkeit vollkommen. Fig. 22 ist eine schematische Abbildung desselben. Befindet sich die Spule S in der Lage $B_1 - B_2$, also in der Richtung des Wechselfeldes, so findet eine Rotation des Kurzschlussankers A nicht statt. Bei der Stellung der Spule $C_1 - C_2$ erfolgt die Rotation des Ankers in entgegengesetzter Richtung als in der Stellung $A_1 - A_2$. Man kann also durch einfaches Verstellen der Spule Tourenzahl und Umdrehungsrichtung reguliren und dabei doch einen *Kurzschlussanker* benutzen. Ob sich auf diese Weise ein genügender Nutzeffect erreichen lässt, liess sich nach dem Modell nicht

beurteilen, da bei dessen Construction der einzige Gesichtspunkt möglichst einfache Herstellung war.

§ 16. Mechanische Kräfte.

Nimmt man nur auf die Amplitude, nicht auf die Phase der Induction Rücksicht, so kann das Resultat von § 9 auch so ausgesprochen werden: in einem magnetischen Wechselfelde verhalten sich geschlossene Spulen, Metallröhren, Metallstäbe und Metallscheiben für die Induction in der Richtung ihrer Axe so, als ob die magnetische Permeabilität im Innern derselben verkleinert wäre. Für solche Spulen, Metallröhren etc., deren Innenraum nicht durch ferromagnetisches Material ausgefüllt ist, heisst dies aber: *sie verhalten sich im magnetischen Wechselfelde qualitativ so, als ob ihr Innenraum diamagnetisch wäre.*

Dem entsprechen auch in vieler Beziehung die mechanischen Kräfte, denen bewegliche Spulen, Röhren etc. im magnetischen Wechselfelde ausgesetzt sind.

a) Während ein Eisenstab, der an einem Waagebalken vertical aufgehängt ist und in eine Spule hineinragt, in das Innere der Spule hineingezogen wird, wenn in der Spule ein elektrischer Strom fliesst, wird eine entsprechend angebrachte Kupferröhre aus dem Innern der Spule herausgestossen, wenn Wechselstrom durch die Spule geschickt wird.

b) Eine längliche kurzgeschlossene Spule stellt sich wie ein diamagnetisches Stäbchen zwischen den Polen eines von Wechselstrom gespeisten Elektromagneten mit der Axe senkrecht zu den Kraftlinien ein.

Ebenso verhalten sich in vielen der bekannten Versuche von Elihu Thomson[1]) jene Körper so, als ob ihr Innenraum aus diamagnetischer Substanz bestehen würde.

Die Analogie zwischen dem Verhalten jener Körper und demjenigen von diamagnetischen Körpern gilt aber keineswegs allgemein.

Strassburg i. E., Physik. Institut.

1) Vgl. E. Thomson, „novel phenomena of alternating currents." El. world (N. Y.) 28. Mai 1887; vgl. auch J. A. Fleming, l. c.

(Eingegangen 16. Juli 1902.)

2. *Eine Differentialmethode zur Bestimmung kleiner Gefrierpunktsdepressionen;* *von Herbert Hausrath.*

(Auszug aus der Göttinger Dissertation.)

In neuester Zeit ist die Frage, wie das Leitvermögen und die Gefrierpunktsdepressionen starker Elektrolyte vom Standpunkte der Dissociationstheorie miteinander und mit der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes in Einklang gebracht werden kann, vielfach discutirt worden. Die Lösung dieser Fragen und vieler anderer, welche die Constitution gelöster Stoffe betreffen, ist um so schwieriger, als die *Gefriermethode*, welche zur Bestimmung der Dissociation am einwandfreiesten erscheint, nur bei so hohen Concentrationen zuverlässige Resultate liefert, wo die Gültigkeit der Gasgesetze schon zweifelhaft ist.[1])

Wie sehr die Resultate der verschiedenen Experimentatoren bis vor kurzer Zeit differirten, zeigt eine von van't Hoff[2]) gegebene Tabelle der mit Rohrzuckerlösungen erhaltenen Moleculardepressionen des Wassers:

1885	Raoult	18,5 (1 Proc.)
1886	Raoult	25,9 (grosse Verdünnung)
1888	Arrhenius	20,4 ($1^1/_2$ Proc.)
1893	Loomis	17,1 ($^1/_4$ Proc.)
1893	Jones	23,7 (0,08 Proc.)
1894	Ponsot	18,77 (unendl. Verdünnung)
1896	Abbeg	18,6 (unendl. Verdünnung)
1897	Wildermann	18,7 (0,17 Proc.)
1897	Raoult	18,72 (grosse Verdünnung)

Dass Raoult im Jahre 1885 gerade den theoretischen Wert 18,5 erhielt, ist sicher mehr dem Zufall als der Zu-

1) H. Jahn, Zeitschr. f. physik. Chem. **33.** p. 545. 1900; **36.** p. 453. 1901; **37.** p. 490. 1901; S. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. **36.** p. 28. 1901; **37.** p. 315. 1901; W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **36.** p. 596. 1901 etc.

2) J. H. van't Hoff, Die chemische Statik, Braunschweig 1899.

verlässigkeit jener ersten Messungen zuzuschreiben. Es sind also erst die drei letzten unter den angeführten Arbeiten, welche eine auf Sicherheit der Beobachtung beruhende Uebereinstimmung aufweisen.

Dieses auffällige Stetigwerden der Versuchsergebnisse mit dem Jahre 1894 ist das Resultat einer — in obiger Zusammenstellung übrigens nicht berücksichtigten — Arbeit von Nernst und Abegg[1]), in welcher die bisherigen Fehlerquellen aufgedeckt und zugleich experimentell verificirt wurden, deren Berücksichtigung erst eine einwandsfreie Messung ermöglicht.

Durch die Discussion der beiden die Gefriertemperatur bestimmenden Vorgänge, des Wärmeaustausches mit der Umgebung und der damit verbundenen Eisauflösung bez. Eisabscheidung erhält Nernst bekanntlich das Correctionsglied, um das sich die beobachtete Gefriertemperatur (t') von der wahren Gleichgewichtstemperatur (T_0) unterscheidet:

$$t' = T_0 - \frac{k}{K}(t' - t_0),$$

wobei k eine für die Geschwindigkeit des Temperaturausgleiches bei Abwesenheit von Eis, K für die Geschwindigkeit der Eisausscheidung bez. Eisauflösung maassgebende Constante, und t_0 die „Convergenztemperatur", welche sich bei Abwesenheit von Eis unter sonst gleichen Bedingungen einstellt.

In welchem Maasse die Grösse dieses Correctionsgliedes die von den verschiedenen Forschern erhaltenen Werte beeinflusst hat, ist ausser in der genannten Arbeit später nochmals eingehend von Abegg[2]) discutirt worden. Seine Ausführungen entheben mich der Aufgabe, die vor der Aufstelluug der genannten Principien erschienenen Arbeiten hier einer Kritik zu unterziehen. In die darauf folgende Zeit fallen die letzten Arbeiten von Meyer Wildermann, Raoult und Loomis.

Meyer Wildermann hat in einer Reihe umfangreicher Abhandlungen die Nernst'schen Formeln nach allen Richtungen hin angewendet und auch experimentell geprüft. So sehr dieses Unternehmen anzuerkennen ist, scheint doch Hr. Wildermann sein theoretisches Verdienst zu überschätzen, indem er in seinen

1) W. Nernst u. R. Abegg, Zeitschr. f. Chem. **15.** p. 681. 1894.
2) R. Abegg, Wied. Ann. **64.** p. 486. 1898.

Entwickelungen[1]), die eigentlich selbstverständliche Anwendungen der Nernst'schen Formeln darstellen, weitere Folgerungen zu bringen glaubt, als in diesen enthalten sind. In einer zusammenfassenden Abhandlung[2]) lässt er Nernst das Verdienst, zuerst den Gedanken ausgesprochen zu haben, dass die Gefrierpunkte keine wahren, sondern scheinbare Punkte des Gleichgewichtes seien, fährt aber fort: „Ich habe dann Nernst's Gedanken im Princip aufgenommen und habe mir seit dann die Aufgabe gestellt, wenn auch auf einer abweichenden theoretischen Grundlage, den Gedanken in seiner theoretischen Bedeutung zu verfolgen und zu untersuchen."

Was unter dieser abweichenden theoretischen Grundlage gemeint ist, geht aus einer früheren Abhandlung[3]) hervor, wo Hr. Wildermann die Nernst'schen Ausführungen dahin interpretirt, dass die Eisauflösung mit der von Boguski studirten Auflösung von Metallen in Säuren als identisch betrachtet, und die Reaction der Eisausscheidung gar nicht als solche behandelt werde. „Ich dagegen", schreibt er, „betrachtete die Sache so, dass zwischen Boguski's Reactionen und der Eisschmelzung keine Analogie besteht, dass diese zwei Arten Reactionen sui generis sind; ich ging bei der Behandlung der Theorie der Gefrierpunkte an Stelle dessen von dem Begriffe des vollständigen Gleichgewichtes aus, gelangte dementsprechend zu dem Schlusse, dass, wenn die Convergenztemperatur sich über dem Gefrierpunkte befindet, die Reaction des Eisschmelzens, und wenn die Convergenztemperatur sich unter dem Gefrierpunkte befindet, die Reaction der Eisausscheidung in Betracht kommt. Die zwei Reactionen sind entgegengesetzter Wirkung, haben wohl verschiedene Geschwindigkeitsconstanten, und die sie regulirenden Gleichungen müssen zuerst für sich studirt werden." Für das unbefangene Urteil konnte es kaum missverständlich sein, dass die chemische, unter Wärmeentwickelung verlaufende Reaction der Metallauflösung mit der physikalischen unter Wärmebindung verlaufenden Reaction der Eisauflösung durchaus nicht identificirt

1) M. Wildermann, Zeitschr. f. phys. Chem. **19.** 1896.
2) M. Wildermann, l. c. **32.** p. 288. 1900.
3) M. Wildermann, l. c. **30.** p. 359. 1899.

wurde. Dagegen war gewiss der Vergleich derselben berechtigt, indem man — zumal in einem Correctionsglied — für die einfachere Reaction Proportionalität der Lösungsgeschwindigkeit mit der Entfernung vom Gleichgewichtspunkt um so mehr annehmen durfte, als schon für die complicirtere diese Proportionalität experimentell nachgewiesen war. Wenn fernerhin die Geschwindigkeitsconstante für den Schmelz- und Gefrierprocess als die gleiche angenommen wurde, so entsprach dies dem Resultat der hierüber angestellten Versuche und war deshalb bei jeder vernünftigen Versuchsmethode einwandsfrei. Aber auch wenn Hr. Wildermann hätte nachweisen können, dass die Auflösung und Ausscheidung des Eises in der Nähe des Gleichgewichtes mit merklich verschiedener Geschwindigkeit erfolgte, so könnte er mit den oben angeführten ganz allgemeinen Bemerkungen nicht glaubhaft machen, die Frage erst auf der richtigen „theoretischen Grundlage" gelöst zu haben.

Nicht minder ist in der Frage der experimentellen Priorität Hrn. Wildermann's Urteil[1]): Abegg habe sich überzeugt, dass seine Werte für die Geschwindigkeitsconstante des Eisschmelzens beim Rohrzucker falsch und aus einer Oxydationsschicht in der Capillare entstanden seien, nicht zutreffend. Hr. Wildermann hätte sich bei Durchsicht der Abhandlung überzeugen können, dass die entscheidenden Bestimmungen[2]) mit einem Thermometer ausgeführt wurden, dessen Geschwindigkeitsconstante (in minimo) $\frac{15^0}{\text{Min.}}$ betrug, dass sie also das frühere Resultat völlig einwandsfrei bestätigten. Ferner ist festzustellen, dass Abegg nicht „eine neue Methode" benutzt hat, die „wesentlich wie die Wildermann'sche eingerichtet ist", sondern seine eigene Methode lediglich durch grössere Dimensionen des Gefriergefässes und Anwendung constanter Rührung verbesserte.

Während Meyer Wildermann die Fehlerquellen bei seinem in $^1/_{1000}$ Grad geteilten Thermometer kleiner als 1 Zehntausendstel Grad schätzt, schreiben die anderen Experimentatoren ihren Thermometern eine viel geringere Genauigkeit zu.

1) M. Wildermann, l. c. **32.** p. 290. 1900.
2) R. Abegg, l. c. **20.** p. 226. 1896.

Durch ausserordentlich sorgfältiges Studium seines Thermometers wird Raoult[1]) bestimmt, seinen Resultaten eine Genauigkeit von nur 0,001° beizumessen, während die sehr sinnreiche Methode an sich, die darin besteht, dass durch Zusammenbringen der Convergenztemperatur mit der Gleichgewichtstemperatur das Correctionsglied möglichst klein gemacht wird, eine beträchtlich grössere Genauigkeit ermöglichte. Ebenso war es die Schwierigkeit der Thermometerbehandlung, welche Loomis[2]) veranlasste, seine früheren mit grosser Gewissenhaftigkeit ausgeführten Bestimmungen in neuester Zeit einer durchgehenden Wiederholung zu unterziehen.

Um diese in der Unvollkommenheit der Thermometer liegenden Hindernisse ganz zu beseitigen, hatte Abegg[3]) schon im Jahre 1894 in Vorschlag gebracht, die Temperaturdifferenzen mit Hülfe von Thermoelementen zu bestimmen. Da man so hoffen konnte, auch mit kleineren Concentrationen brauchbare Resultate zu erhalten und dadurch erst eigentlich das theoretisch interessante Gebiet der Messung zugänglich zu machen, so folgte ich gern einer Aufforderung von Hrn. Prof. Nernst, diese Versuche wieder aufzunehmen.

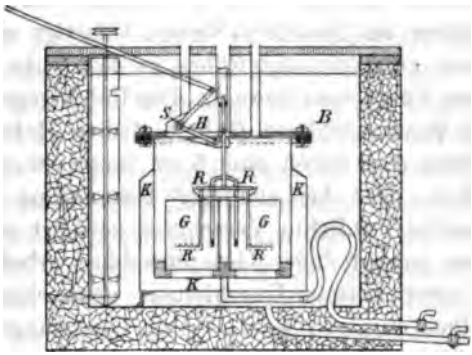
Der Gefrierapparat,

der zu diesem Zwecke zu construiren war, ist wesentlich durch die von Hrn. Prof. Nernst vorgeschlagene Anwendung zweier nebeneinander gestellter Gefriergefässe gegeben, von denen das eine zur Aufnahme der Lösung, das andere für reines Wasser bestimmt ist. Indem diese symmetrisch in einem vom Kältebad allseitig umgebenen Trog angeordnet wurden, konnten äussere Temperaturschwankungen auf den zu beobachtenden kleinen Differentialeffect nur einen Einfluss niederer Ordnung ausüben, wenn in beiden Gefässen gleiche Eismengen ausgeschieden waren und mit gleicher Geschwindigkeit gerührt wurde. Diese Anordnung gestattet also die zur beabsichtigten Messung sehr geringer Depressionen unerlässlichen Vorteile einer Differentialmethode in vollem Maasse auszunutzen.

---

1) F. M. Raoult, l. c. p. 580.
2) E. H. Loomis, l. c. p. 580.
3) W. Nernst u. R. Abegg, l. c. p. 681.

Die weiteren Gesichtspunkte waren vollständig durch die von Nernst und Abegg[1]) aufgestellten Principien gegeben, indem einerseits für einen möglichst langsamen Ausgleich der Temperaturen, andererseits für möglichst rasches Ausfrieren bez. Schmelzen des Eises gesorgt werden musste. Der *Apparat*, welcher nach vielen Vorversuchen schliesslich diesen Ansprüchen am besten zu genügen schien, möge hier mit Hülfe der Fig. 1 genau beschrieben werden, da seine Handhabung sich genügend einfach erwies, um die Verwendung in der Laboratoriumspraxis zuzulassen.



$^1/_{10}$ natürl. Grösse.

Fig. 1.

Die Gefriergefässe. Das doppelwandige *Kupfergefäss K*, von 18 cm innerer Höhe und gleich grossem inneren Durchmesser, dient zur Aufnahme der beiden *Gefriergefässe G*. Um diesen ein möglichst günstiges Verhältnis von Volumen zur Oberfläche zu geben, wählte ich sie mit halbkreisförmigem Querschnitt. Leider konnte mir in dieser Form kein Glasgefäss angefertigt werden. Ich musste mich daher mit Gefässen von 95 Proc. Silber begnügen, wodurch freilich die Wahl der zu untersuchenden Substanzen etwas beschränkt wurde. Die Gefässe mit je 630 ccm Inhalt sind auf Korkkeilen aufgestellt und durch zwei Glasplatten mit Luftzwischenraum gegeneinander isolirt.

Die Rührer R bestehen aus Silber und die Rührplatten sind der Form der Gefässe angepasst. Die Erfahrungen an dem Apparat von Abegg hatten gezeigt, dass die Rührstange, wenn sie in Röhren nach aussen geführt wird, sehr leicht durch das an ihr condensirte Wasser bei tiefer Temperatur des Kältebades festfriert. Auch ist dabei die Gefahr vorhanden,

1) W. Nernst u. R. Abegg, l. c. p. 681.

dass das condensirte Wasser heruntertropft und das Gefäss verunreinigt, dass ferner die oberen Teile der Rührerstange einen uncontrolirbaren Wärmeaustausch nach aussen verursachen. All dies liess sich dadurch vermeiden, dass die beiden Rührer an derselben Stange befestigt wurden, welche sich in einer geschlossenen Röhre in der Mitte des Deckels zwischen zwei Führungen bewegt. Die Uebertragung erfolgt durch einen im Messinggehäuse *H* beweglichen Hebel mit zwei Gelenken, dessen Axe durch eine 5 cm lange Stopfbüchse *S* nach aussen führt. Der bei richtiger Behandlung der Stopfbüchse[1]) so erzielte luftdichte Verschluss gewährt noch den Vorteil, dass man in beliebiger Gasatmosphäre arbeiten und das benutzte Wasser mittels Durchleitens gewaschener Luft im Apparat selbst reinigen kann. Die Querstange, welche die beiden Rührer verbindet, hat zwischen dem oberen Rand der Gefässe und dem Deckel so viel Spielraum, dass die Rührerplatten in ihren äussersten Lagen sich auf 1 cm dem Boden und der Oberfläche der Flüssigkeit nähern. Der Antrieb von aussen erfolgt durch zwei Hebel, von denen der eine an der Axe der Stopfbüchse, der andere an einem von dem Heissluftmotor betriebenen Rade befestigt ist. Sie bilden in der obersten Lage des Rührers einen rechten Winkel, sodass in dieser Lage die Geschwindigkeit am kleinsten ist und so die Oberfläche nur mässig bewegt wird. Ueber jedem Gefäss ist in dem Deckel eine 12 mm weite Röhre eingelötet zur Aufnahme des Beckmann'schen Thermometers oder der Pipetten, ausserdem in der Mitte ein Rohr zur Einführung der Leitungsdrähte für die Thermoelemente.

Die Thermoelemente bestehen aus Eisen und Constantan und zwar wurden nach einer Angabe von Prof. Nernst 20 Thermoelemente in 20 Paaren dünner Glasröhrchen untergebracht. Den Contact an den zur Vergrösserung der Oberfläche etwas ausgeblasenen Enden der Röhrchen bildet ein Quecksilbertropfen, der zugleich als guter Wärmeleiter für den Temperaturausgleich durch die dünne Glaswand hindurch dient. Die Röhrchen sind in zwei Reihen in einen Hartgummistreifen so eingesetzt, dass sie in beiden Gefässen ca. 7 mm

1) Vgl. hierüber C. Bach, Maschinenelemente, 8. Auflage. p. 602. Stuttgart 1901.

vom Rand auf ca. 3 cm in die Flüssigkeit eintauchen. Der Deckel des grossen Gefässes kann durch neun in zwei Eisenringen eingelagerte Schrauben mit Gummizwischenlage luftdicht aufgesetzt werden.

Ein wesentliches Erfordernis für die Vergleichbarkeit der verschiedenen Messungen bei dieser Differentialmethode liegt darin, dass das Eis sich stets in gleicher Menge und möglichst gleicher Beschaffenheit ausscheidet. Es war deshalb wünschenswert, das Eis in dem fertig zusammengesetzten Apparate auszufrieren, weil andernfalls beim Zusammensetzen uncontrolirbare Verluste und Veränderungen entstanden wären. Zu diesem Zwecke ist durch die doppelte Wandung des Kupfergefässes eine Röhre nach aussen geführt, welche mittels eines Schlauches an eine Abflussröhre im Boden des Kältebades *B* angeschlossen werden kann, ohne dass das darin befindliche Eiswasser abgelassen werden muss.

Das *Unterkühlungsbad* wurde dann in einem besonderen Gefäss mit doppelter Wand angesetzt und durch eine Oeffnung im Boden an die Zuleitung zum Trog angeschlossen. Hatte man den Trog schon tags zuvor in das Kältebad eingesetzt, so genügte meist dreimaliges Ein- und Ablassen, um die gewünschte Unterkühlung von 0,8 bis 1° herzustellen. Um eine möglichst günstige Ausscheidung zu erzielen, waren an beiden Rührern auf jeder Seite etwas abstehende Silberdrahtnetze mit Silberdraht befestigt. Es zeigte sich dann jedesmal nach Beendigung eines Versuches, dass sich fast die ganze Eismenge in äusserst dünnen Blättchen an den Drahtnetzen abgeschieden hatte, wohl deshalb, weil während der Ausscheidung, die durch Einwerfen eines Eisstückchens ausgelöst wird, der Rührer sich durch die ganze Masse bewegt. Es wurde so in der That erreicht, dass die Flüssigkeit mit der Eismasse selbst durchgerührt wird und diesem Umstand ist wohl zum grossen Teil die erzielte Constanz der Einstellung zu verdanken. Hauptsächlich wurde so erreicht, dass keine grösseren Eismengen sich zwischen den Thermoelementen festsetzten.

Einige Male schied sich das Eis von selbst aus, bevor das Unterkühlungsbad abgelassen war. Es bildete sich dann an den Oberflächen der Gefässe eine dünne Eisschicht. Man könnte diesen Umstand wegen der Verminderung des Tem-

peraturausgleiches für günstig halten und ihn absichtlich herbeiführen, jedoch konnte ich dabei keinen Unterschied der Einstellung gegen den sonst erhaltenen erkennen.

Das *Kältebad*, welches den Apparat vollständig überdeckt, befindet sich in einem Kessel von 35 cm Höhe und Durchmesser, das unten mit einem Abflussrohr versehen ist. Zwei Turbinen in langen Röhren sind darin als Rührer einander gegenüber aufgestellt und werden durch denselben Motor, welcher das innere Rührwerk treibt, in schnelle Umdrehung versetzt, sodass die Temperatur innerhalb $^1/_{100}$ Grad constant bleibt. Dieser Kessel steht nochmals in einem grösseren. Der Zwischenraum ist mit Seideabfällen als Wärmeisolator gefüllt und oben durch einen Holzring verschlossen. Darüber liegen zwei dicke Filzplatten.

Messung der Thermoeffecte. Zur *Messung der Thermoströme* diente ein d'Arsonvalgalvanometer mit nur 5 Ohm innerem Widerstand, das eigens zu diesem Zwecke von Edelmann bezogen war. Es gab bei einem Gesamtwiderstand des Stromkreises von 15 Ohm und Scalenabstand von 3 m die genügende Empfindlichkeit von 0,0000875° bei commutirtem Ausschlag von 1 mm. Schwankungen der Empfindlichkeit, die durch kleine Aenderungen in der Ruhelage der Spule auf 2 Proc. steigen konnten, ferner die elastische Nachwirkung in der Aufhängung machten es nötig, mit Compensation zu arbeiten.

Es stand mir dazu ein Westonelement mit grosser Capacität zur Verfügung, wie es direct als Arbeitselement hätte benutzt werden können. Dieses wurde zum Ueberfluss von Zeit zu Zeit mit einem anderen Normalelement verglichen.

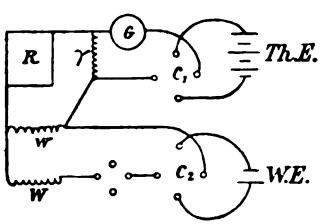


Fig. 2.

Die *Anordnung*, welche sich als zweckmässig erwies, geht aus Fig. 2 hervor. Das Westonelement ist in einem Widerstand W von 31900 Ohm und w von 434 Ohm geschlossen. Von letzterem ist durch den Rheostatenkasten R an den Widerstand γ von 3 Ohm im Galvanometerkreis abgezweigt. Allein durch Variation des Rheostatenwiderstandes konnten dann die Effecte von 0,004° bis 0,1° compensirt werden. Die kleineren

und der nicht compensirte Rest wurden durch Ausschlag gemessen und die Ausschlagsempfindlichkeit jedesmal durch gleichzeitige Messung des Ausschlages und der Compensation bei den höheren Concentrationen bestimmt. Die compensirende elektromotorische Kraft an den Enden des Widerstandes berechnet sich dann in Temperaturgraden ausgedrückt zu

$$E = f \cdot \frac{E \cdot \gamma \cdot w}{W(w + \gamma + R) + w(\gamma + R)},$$

wo f der Aichungsfactor und E die elektromotorische Kraft des Westonelementes.

Die Commutatoren. Selbstverständlich war zur Vermeidung fremder Thermoeffecte die grösste Vorsicht geboten. Dies betraf besonders den unerlässlichen *Commutator* C_1 für die Thermoelemente. Die benutzte Form desselben ist wohl zuerst von Hrn. Prof. Des Coudres angegeben, dem ich für probeweise Ueberlassung des ersten Modelles zu grossem Dank verpflichtet bin. Er besteht einfach in einem Hahn mit zwei parallelen Bohrungen, welche je zwei mit Quecksilber gefüllte Glasröhren paarweise in Verbindung setzen. An den abwärts gebogenen Enden der Röhren, die an ihrer höchsten Stelle trichterförmige Ansätze zum Einfüllen des Quecksilbers tragen, sind Gummischläuche angesetzt und in den Enden derselben die mit Gummischläuchen geschützten Zuleitungsdrähte befestigt. Diese bestehen aus Kupferdraht, welcher bis in die letzten Röhrchen der Thermoelemente führt und nur in der Mitte durchgeschnitten war, um den Apparat auseinandernehmen zu können. Um die Contactstellen von Quecksilber und Kupfer auf gleicher Temperatur zu erhalten, sind die Schlauchenden in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss eingeführt und dieses in ein Wasserbad versenkt. In demselben befindet sich der auf einem Hartgummistab aufgewickelte Widerstand innerhalb eines verschlossenen Reagenzglases. Das Ganze war in Watte fest verpackt, ebenso das Galvanometer.

Trotzdem änderte sich durch die hinter dem Commutator auftretenden Thermoeffecte die Ruhelage oft noch so rasch, dass zu einer sicheren Ablesung drei- oder fünfmaliges Commutiren nötig war. Aus diesem Grunde war es auch geboten, wenn durch Compensation gemessen wurde, den Commutator des Normalelementes durchaus gleichzeitig mit dem der Thermo-

elemente auszuwechseln, um eine möglichst rasche Einstellung zu erreichen. Der *Commutator* C_2 war deshalb direct über der Axe des Commutators C_1 drehbar befestigt und griff mit einer Klammer in den Griff des Hahnes ein. Seine Platincontacte liessen sich so gleichzeitig wie die Quecksilbercontacte in Berührung bringen.

Discussion der Fehlerquellen.

Um ein Urteil über die *methodischen Fehler* in der Einstellung der Temperatur zu erhalten, muss bekanntlich die *Convergenztemperatur* und *Abkühlungsgeschwindigkeit* der Gefriergefässe bestimmt werden. Ich verfolgte deshalb während mehrerer Stunden den Temperaturabfall bei constanter Rührgeschwindigkeit und Temperatur des Kältebades. Die Convergenztemperatur berechnete sich hieraus[1]) um ca. 0,08° höher als die des Kältebades. Obgleich dieser Wert auf 0,1° unsicher sein mag, zeigt er doch, dass die Wärmeerzeugung durch den Rührer und der Temperaturausgleich durch die nach aussen führenden Röhren ein sehr geringer ist. Dies kann seinen Grund darin haben, dass die grosse Kupfermasse des Troges einen gegen den Wärmeverlust nach aussen raschen Ausgleich mit dem Kältebad bewirkt. Trotzdem ergab infolge des doppelten Luftmantels die Newton'sche Geschwindigkeitsconstante (k) des Temperaturausgleiches der Gefässe gegen das Kältebad den sehr geringen Wert von 0,0040°. Die Bedeutung dieser Grösse ist die, dass bei einer Temperaturdifferenz von 1° zwischen Gefriergefäss und Kältebad die Temperatur in den Gefriergefässen in einer Minute um 0,004° sinken würde. Da die Geschwindigkeitsconstante der Eisausscheidung (K) ca. 8 Grad-Min. beträgt, so ergiebt sich die Aenderung der Gefriergefässe bei Aenderung des Kältebades um 1° nach der von Nernst gegebenen und von Abegg[2]) später nochmals bestätigten Formel zu $k/K \,.\, 1° = 0{,}0005°$.

Für den beobachteten Differentialeffect kommt natürlich nur die Differenz zweier Grössen von dieser Ordnung in Betracht. Thatsächlich konnte auch, wenn das äussere Bad in weiten Grenzen variirt wurde, kein Einfluss auf den Ausschlag

1) Vgl. W. Nernst u. R. Abegg, l. c.
2) R. Abegg, Zeitschr. f. phys. Chem. 20. p. 227. 1896.

bemerkt werden. Trotzdem wurde das Kältebad stets zwischen $-0{,}1^{\circ}$ und $-0{,}2^{\circ}$ gehalten.

Von ungleich grösserem Einfluss ist natürlich der Ausgleich der beiden Gefässe untereinander. Der Gang kann durch die Thermoelemente bei so kleinen Temperaturdifferenzen (unter $0{,}1^{\circ}$) verfolgt werden, dass er von der Temperatur des constanten Kältebades als unabhängig betrachtet werden darf. Die Gefässe convergiren natürlich auf dieselbe Temperatur, da sie sich unter absolut gleichen Bedingungen befinden. Für die Geschwindigkeitsconstante k ergab sich $0{,}008^{\circ}$. Dementsprechend berechnete sich die Abweichung der scheinbaren von der wahren Depression für die höchste beobachtete Gefrierpunktserniedrigung von $0{,}1^{\circ}$ zu $0{,}0001^{\circ}$, also ca. 1 pro mille des Effectes. Infolge dessen liess sich durch Variation der Rührgeschwindigkeit auch bei den höchsten Concentrationen kein Einfluss constatiren. Trotzdem wurde der Rührer bei allen Versuchen mittels der Gasregulirung auf ca. 30 Umdrehungen in der Minute gehalten.

Die so berechneten Correctionen galten streng genommen nur für die Gefriertemperatur des reinen Wassers, da nach den Versuchen von Nernst und Abegg[1]) die Geschwindigkeit der Eisausscheidung mit der Natur des gelösten Stoffs beträchtlichen Aenderungen unterliegt. Um zu beurteilen, ob diese auch noch bei den hier eingehaltenen Verdünnungen und bei der nahen Gleichheit von Aussentemperatur und Convergenztemperatur in Betracht kommen, suchte ich in einer Reihe von Vorversuchen die Geschwindigkeitsconstante der Eisausscheidung in Rohrzuckerlösung zu messen, da für diese bei allerdings höheren Concentrationen eine grössere Correction als für reines Wasser nachgewiesen ist. Obgleich ich hierbei nur den letzten Teil des Temperaturganges nach dem Einpipettiren der Lösung berücksichtigte und die Messung durch die Thermoelemente zum Teil mit Hülfe eines Registrirapparates ausführte, waren die Schwankungen der Resultate zu gross, um einen Unterschied zwischen der Gefriergeschwindigkeit in Lösung und reinem Wasser erkennen zu lassen. Auch directes Ausfrieren fertiger, unterkühlter Lösungen gab bald

1) W. Nernst u. R. Abegg, l. c.

grössere, bald kleinere Constanten als die des reinen Wassers. Demnach ist bei den verwendeten stark verdünnten Lösungen ein Einfluss der Natur des gelösten Stoffs auf die Temperatureinstellung nicht zu befürchten.

Zufällige Störungen. Wenn also die Methode auch mit keinen merklichen constanten Fehlern behaftet scheint, so ist doch das Auftreten kleiner *uncontrolirbarer Störungen* nicht zu vermeiden. Wärmeströmungen im Luftmantel, welche sich auf die leicht leitenden silbernen Stiele und die Wände der Silbergefässe übertragen, Veränderungen in der Beschaffenheit des Eises, möglicherweise auch Abtropfen condensirten Wassers am Deckel, sind wohl die Ursache, dass die Ablesungen, die nach Einimpfen des Eises in Intervallen von etwa 10 Minuten wiederholt wurden, meist innerhalb drei Hunderttausendstel, manchmal während einer Stunde auch gegen ein Zehntausendstel Grad schwankten. Falls man allerdings die Lösungen rasch nacheinander zupipettiren kann, ist der hierdurch entstehende Fehler, der ja nur für die geringsten Concentrationen in Betracht kommt, kleiner als drei hunderttausendstel Grad anzuschlagen.

Es zeigte sich nun in der That durch die Vorversuche, dass die niedersten Concentrationen sich nach zwei bis drei Minuten vollständig innerhalb dieser Schwankungen einstellten. Hierdurch wird ein schnelles Arbeiten ermöglicht.

Das Einpipettiren. Der darin liegende Vorteil ist zwar illusorisch, wenn nicht zugleich verhütet wird, dass das *Einpipettiren* selbst merkliche Veränderungen der Verhältnisse hervorbringt. Ich glaube dies durch folgende Anordnung so weit als möglich vermieden zu haben.

Die Oeffnung der Pipette war zu einer sehr feinen Spitze ausgezogen und oben durch einen Schlauch mit Quetschhahn verschlossen. Es lässt sich dann durch geeignetes Rundschmelzen der Oeffnung erreichen, dass auch bei starker Temperaturänderung aus der vertical stehenden Pipette nichts ausfliesst. Die gefüllte Pipette konnte daher in den Trog so weit eingesenkt werden, dass die Oeffnung nicht mit dem Wasser in Berührung kam. Die Erweiterung, die 3—10 ccm fasste, war 2,5 cm über der Oeffnung angesetzt und befand sich so vollständig im inneren Luftmantel des Kupfertroges. Die Pipetten waren aus besonders dünnem Glas gefertigt, sodass

die Flüssigkeit nach 7 Min. genügend abgekühlt war. Reines Wasser gab, auf diese Art zur Probe in concentrirte Lösung einpipettirt, keinen dauernden Effect.

Die *Mutterlösung* wurde in Wägegläschen angesetzt und nach jedesmaligem Einfüllen der Pipette zurückgewogen. Hierdurch wird nicht nur die Concentration äusserst genau bestimmbar, sondern man kann sie auch in beliebigem Verhältnis ansteigen lassen. Setzt man z. B. zwei Mutterlösungen im Concentrationsverhältnis 1:10 an und füllt die Pipette zum erstenmal mit 0,5 ccm der verdünnten Lösung, so lassen sich, ohne merkliche Fehler im Zurückwägen, mit im ganzen nur 10 ccm einpipettirter Lösung, Concentrationen von 1:200 herstellen, sodass jede das Doppelte der vorhergehenden beträgt.

Die Arbeitsweise

war dann folgende: Nachdem mit der oben beschriebenen Vorrichtung die Gefässe unterkühlt und das Eis ausgeschieden war, wurde das Thermometer herausgenommen und während mindestens einer Stunde der Ausschlag von wenigen Zehntausendstel Grad beobachtet, der hauptsächlich den Verunreinigungen des Wassers im Vergleichsgefäss zuzuschreiben ist. Zuletzt wurde die Pipette mit der ersten geringen Menge der Mutterlösung eingesetzt. Diese wurde gleich nach der letzten Ablesung vorsichtig eingeblasen. Möglichst schnell wurde dann die Pipette mit der zweiten Dosis gefüllt und eingesetzt. Bis die Mutterlösung zurückgewogen war, konnte der Ausschlag unter 5—7 maligem Commutiren abgelesen werden. So liessen sich die ersten Concentrationen in Abständen von ca. 7 Min. einführen. Die grösseren Effecte über 0,005° wurden zuerst mit Compensation, dann mit directem Ausschlag und wieder mit Compensation gemessen, wobei die erste und letzte Messung um nicht mehr als einige Hunderttausendstel Grad differirten. Ihr Mittel diente zur Aichung des Ausschlages. Hierbei folgten die einzelnen Concentrationen in Abständen von 15—20 Min. Die letzte Concentration beobachtete man dann nach längerer Zeit. Sie zeigte selten grössere Schwankungen als 0,0001°.

Das verwendete *Wasser* wurde zum Teil durch Destillation mit H_2SO_4 und KOH gewonnen, das meiste jedoch durch

Ausfrieren gewöhnlichen destillirten Wassers während des Winters. Es erhielt sich ausgezeichnet in grossen Glasballons, welche lange Zeit zum Aufbewahren von Accumulatorensäure gedient hatten. Seine Leitfähigkeit betrug zwischen 1 und 3.10^{-6} in absoluten Einheiten. Harnstoff und Zucker wurden teilweise in gewöhnlichem destillirten Wasser untersucht, was keinen Unterschied zu bedingen scheint.

Die *Präparate* wurden natürlich, soweit sie nicht durchaus zuverlässig waren, durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt. Da die Verunreinigungen meist nahe gleiches Moleculargewicht besitzen, ist hierdurch übrigens nur in wenigen Fällen ein Fehler zu befürchten. Der Krystallwassergehalt der Salze wurde stets zweimal bestimmt. Nur bei Nickelsulfat wurde die Concentration der Mutterlösung durch Elektrolyse ermittelt. Die übrigen Substanzen wurden direct abgewogen. Bei Baryumnitrat III, wo ein Versehen in der Herstellung der Concentration vorkam, musste sie nachträglich durch Fällung bestimmt werden. Da nur noch wenig Substanz vorhanden war, kann der Gehalt mit einem Fehler von 0,5 Proc. behaftet sein. Diesem Umstand ist wohl die Abweichung dieser Reihe von den beiden anderen zuzuschreiben. Die meisten Substanzen wurden der grösseren Sicherheit halber mehrmals und zwar, um constante Fehler zu vermeiden, zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Mutterlösungen untersucht. Fünf Harnstoffserien dienten als Aichmessungen. Sie wurden immer zwischen einigen anderen Versuchen ausgeführt.

Um den *Aichfactor* zu bestimmen, musste eine Messung zugleich mit den Thermoelementen und dem Beckmann'schen Thermometer gemacht werden. Dieses war dabei wie gewöhnlich durch einen Gummischlauch in der hierfür bestimmten Röhre festgehalten und wurde, um eine sichere Einstellung zu erreichen, mit einem rotirenden Hämmerchen rasch aber leicht geklopft. Da infolge dessen kein Platz zur Aufnahme der Pipette zur Verfügung stand, war hierbei die Mutterlösung auf andere Weise als die oben angegebene abzukühlen. Zu diesem Zwecke führte ein Glasrohr durch eine sonst geschlossene Oeffnung des Deckels bis in das Gefriergefäss. Direct über dem Deckel war sie durch einen Patentschlauch mit einer zweiten Röhre verbunden, dem an einer rechtwinkligen Biegung

eine Erweiterung angeblasen war. Das Ganze befand sich im Kältebad mit der Erweiterung am tiefsten Punkte. In diese wurde dann die Substanz einpipettirt und nachher unter Hochheben des Ansatzrohres eingeblasen und durch dreimaliges Zurücksaugen ausgespült. Diese Methode hat vielleicht gegenüber der sonst angewendeten den Vorteil, dass die Abkühlung eine intensivere wird. Da jedoch die Berührung mit dem Gummischlauch für manche Substanzen unzulässig ist und bei einer zweiten heberartigen Construction das vom Reservoir aufwärts führende enge Glasrohr, welches den Gummischlauch ersetzen sollte, leicht zufror, glaubte ich für die weiteren Messungen von dieser Methode absehen zu müssen.

Die Aichung ergab für *Harnstoff* im Mittel die Moleculardepression zu 1,85. Dies ist auch der Wert, den Abegg bei seinen grössten Concentrationen, also den zuverlässigsten, fand und auch, wie bekannt, der Mittelwert der Raoult'schen Resultate. Zugleich ist 1,85 der theoretische Wert. Ich habe deshalb diese Aichung sämtlichen Versuchen zu Grunde gelegt.

Natürlich kann diese Messung mit dem Beckmann'schen Thermometer mit der Genauigkeit der Messungen an den Thermoelementen nicht concurriren. Falls daher eine zuverlässigere als die jetzt vorhandenen Bestimmungen später einen anderen Wert für Harnstoff ergeben sollte, so müssten sämtliche von mir erhaltenen Resultate auf diesen neuen Wert umgerechnet werden. Leider giebt Loomis in seiner neuesten Arbeit keine Versuche über Harnstoff an, da die von ihm angestellten sich widersprechen. Auf einer leichten Zersetzlichkeit der Lösungen, wie Loomis vermutet, kann dies nach meinen Resultaten nicht beruhen. Es wäre deshalb eine Wiederholung der Versuche erwünscht, da Harnstoff der einzige Nichtelektrolyt zu sein scheint, von dem bis jetzt die Gültigkeit der Gasgesetze auch für höhere Concentrationen sichergestellt ist.

Vor der Wiedergabe der Resultate seien zur Erläuterung der Versuchsverhältnisse und der Berechnung die Beobachtungsdaten für eine vollständige Versuchsreihe mitgeteilt. Es ist hierzu die Harnstoffbestimmung vom 22. Januar 1900 herausgegriffen, weil diese unter den ausgeführten Versuchen den grössten Concentrationsbereich umfasst.

Tab. I zeigt zunächst die Concentrationsverhältnisse beim Herstellen der Mutterlösungen.

Tabelle I.

Wägeglas I	24,718		
+ Harnstoff	30,249	5,531 g Harnstoff in	0,002 666 Mol. in
+ Wasser	59,232	34,514 g Lösung I	1 g Lösung I
Wägeglas II	31,032		
+ Lösung I	36,170	5,138 g Lösung I in	0,000 383 8 Mol. in
+ Wasser	66,796	35,764 g Lösung II	1 g Lösung II

Das Gefriergefäss enthielt 625,6 g Wasser vom Leitvermögen $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ (abs. Einh.). Die Unterkühlung betrug 0,805°; demnach verblieben nach der Eisausscheidung

$$625{,}6 - \frac{0{,}805 \cdot 626}{80} = 619{,}3 \text{ g Wasser}.$$

In Tab. II giebt Columne I die Rückwägungen der Mutterlösungen im Wägeglas bei Herstellung der verschiedenen Concentrationen, Columne II die entnommenen Mengen der Mutterlösungen, Columne III die Gesamtmenge der in das Gefriergefäss eingeführten Grammmolecüle Harnstoff, Columne IV die Menge des gleichzeitig einpipettirten Wassers, Columne V den aus III und IV zu berechnenden Normalgehalt m der Lösungen.

Tabelle II.

	Wägeglas + Lösung	Entnommene Lösung		Mol. Harnstoff	g Wasser	m
	66,925	—		—	—	—
1.	65,796	0,871	Lösung II	0,000 334	0,9	0,000 538
2.	64,630	2,166		0,000 830	2,1	0,001 336
3.	62,552	4,244		0,001 626	4,1	0,002 607
4.	59,873	6,923		0,002 653	6,7	0,004 235
	51,066	—		—	—	—
5.	50,263	0,803	Lösung I	0,004 794	7,4	0,007 645
6.	49,019	2,047		0,008 108	8,4	0,012 92
7.	47,614	3,452		0,011 86	9,6	0,018 87
8.	44,765	6,301		0,019 46	12,0	0,030 84
9.	41,970	9,096		0,024 25	14,3	0,042 48

In Tab. III der *Beobachtungsdaten* giebt Columne I die Zeit der Galvanometerablesung, Columne II den beobachteten Ausschlag a in commutirten Millimetern (im Mittel aus mindestens fünf Ablesungen), Columne III den wahren Ausschlag α gegen die Concentration 0, Columne IV den zur Compensation gezogenen Widerstand R, Columne V den Restausschlag a' bei Compensation, Columne VI den wahren Restausschlag α' gegenüber dem reinen Wasser.

Tabelle III.

	Zeit	a	α	R	a'	α'
	11h 07m	− 9,0$_7$	—	—	—	—
	11 20	− 9,1$_0$	—	—	—	—
1.	11 30	+ 2,8$_5$	11,4$_5$	—	—	—
2.	11 42	+ 18,4$_2$	27,5$_2$	—	—	—
3.	11 53	+ 54,0	63,1	—	—	—
4.	12h 05m	+ 80,0	89,1	—	—	—
	12 10	—	—	5700	−7,8	+1,8
5.	12 20	—	—	3000	−5,4	+3,7
	12 24	+152,3	161,4	—	—	—
	12 28	—	—	3000	−5,1	+4,0
6.	12 37	—	—	1540	−9,9	−0,8
	12 41	+265,0	274,1	—	—	—
	12 46	—	—	1540	−9,5	−0,4
7.	12 55	—	—	940	−4,3	−4,8
	12 58	+391,2	400,3	—	—	—
	1h 02m	—	—	940	−4,3	+4,8
8.	1 08	—	—	400	−6,9	+2,2
	2h 35m	—	—	400	−6,6	+2,5
9.	2 49	—	—	170	−9,5	−0,4
	3h 08m	—	—	170	−9,2	−0,1
	4h 20m	—	—	170	−8,5	+0,6

Aus dem Widerstand R ergiebt sich nach der p. 531 angeführten Gleichung unter Einsetzung des durch directen Vergleich mit dem Beckmann'schen Thermometer ermittelten

Wertes von $f.E.\gamma.w = 1527000$ und der constanten Widerstände W, w, γ der compensirte Teil des Ausschlages in Temperaturgraden (Tabelle IV, Columne I); aus den Ausschlägen α' und α berechnen sich durch Multiplication mit dem Reductionsfactor 0,00008750 die zugehörigen Temperaturgrade (Columne II und IV). Die durch Ausschlag ermittelten Werte stimmen vorzüglich mit den durch Compensation unter Berücksichtigung des Restausschlages erhaltenen (Columne III) überein.

Tabelle IV.

	t (comp.)	$\alpha'.8750.10^{-8}$	t' (comp.)	t (Auschlag)
1.	—	—	—	0,001 002
2.	—	—	—	0,002 406
3.	—	—	—	0,005 530
4.	0,007 70	+0,000 113	0,007 816	0,007 801
5.	0,013 78	+0,000 35	0,014 13	0,014 13
6.	0,023 98	−0,000 05	0,023 93	0,024 00
7.	0,034 41	+0,000 55	0,034 96	0,035 00
8.	0,056 78	+0,000 18	0,056 96	—
9.	0,078 50	±0,000 00	0,078 50	—

Versuchsresultate.

Für die *Auswahl* der zu untersuchenden *Substanzen* waren folgende Gesichtspunkte maassgebend. Von Interesse sind zunächst die Nichtelektrolyte, welche in concentrirter Lösung anomales Verhalten zeigen. Die bekanntesten Beispiele hierfür sind *Rohrzucker* und *Alkohol*. Während man die Erklärung für die zu grossen Werte bei Rohrzucker in einer durch die Moleculargrösse bedingten Abweichung von den Gasgesetzen finden konnte, sind die zu kleinen Werte bei Alkohol auf dessen Flüchtigkeit zurückgeführt worden. In beiden Fällen wären also in ganz verdünnten Lösungen normale Werte zu erwarten. Andererseits konnte man anomale Werte gerade in den verdünnten Lösungen bei den Salzen einer schwachen Säure oder Base vermuten, wo *hydrolytische Spaltung* eintritt.

Im Hinblick hierauf wurden einige *Salze von Schwermetallen* untersucht, da diese sich mit analog constituirten Salzen, die nicht hydrolytisch gespalten sind, leicht vergleichen lassen. Schliesslich war es wünschenswert, auch in der Frage der *starken Elektrolyte* durch die Bestimmung des osmotischen Druckes einen Anhaltspunkt zu gewinnen. Es hat sich hier bis jetzt gezeigt, dass die aus den Gefrierpunktsdepressionen berechneten Dissociationsgrade durchgehend grösser ausfallen als die aus der Leitfähigkeit berechneten.[1]) Eine Untersuchung bei geringen Concentrationen war um so notwendiger, als gerade in dem bisher untersuchten Bereich die Aenderung der Dissociation und damit auch des vermutlichen Einflusses der Ionenladungen sehr stark ist. Ich gehe im Folgenden zur Wiedergabe der Resultate, wobei m die Anzahl Grammmolecüle auf 1000 g Wasser, t die Gefrierpunktsdepression, t/m die moleculare Gefrierpunktsdepression bedeuten.

Harnstoff.

I.			II.		
m	t	t/m	m	t	t/m
0,001 931	0,003 606	1,866	0,002 387	0,004 457	1,862
0,003 361	0,006 264	1,864	0,004 947	0,009 11	1,844
0,005 362	0,009 939	1,854	0,007 647	0,014 18	1,855
0,008 133	0,015 06	1,852	0,011 02	0,020 44	1,854
0,011 44	0,021 15	1,849	0,014 64	0,027 11	1,851
0,015 16	0,028 17	1,852	0,018 51	0,034 30	1,852

III.			IV.		
m	t	t/m	m	t	t/m
0,000 532	0,001 009	1,898	0,001 60	0,002 99	1,876
0,001 070	0,001 983	1,853	0,004 05	0,007 49	1,859
0,002 055	0,003 770	1,836	0,008 04	0,014 88	1,850
0,003 148	0,005 800	1,843	0,012 99	0,024 00	1,853
0,004 532	0,008 312	1,835	0,019 78	0,036 49	1,853
0,006 200	0,014 21	1,843	0,027 00	0,049 63	1,847

1) R. Abegg, l. c. p. 232.

V.

m	*t*	*t/m*
0,000 538	0,001 002	1,86
0,001 336	0,002 406	1,80
0,002 607	0,005 530	2,12
0,004 235	0,007 846	1,851
0,007 645	0,014 13	1,849
0,012 918	0,023 93	1,850
0,018 87	0,034 96	1,853
0,030 84	0,056 96	1,848
0,042 48	0,078 50	1,848

Rohrzucker.

I.

m	*t*	*t/m*
0,001 097	0,002 109	1,92
0,002 530	0,004 749	1,878
0,004 285	0,008 032	1,874
0,006 720	0,012 48	1,860
0,009 695	0,018 06	1,863

II.

m	*t*	*t/m*
0,000 112	0,000 234	2,08
0,000 320	0,000 616	1,93
0,000 671	0,001 274	1,90
0,001 410	0,002 640	1,871
0,002 761	0,005 190	1,876
0,006 617	0,010 52	1,873
0,011 95	0,022 45	1,881
0,024 66	0,046 80	1,897

III.

m	*t*	*t/m*
0,000 344	0,000 645	1,87
0,000 995	0,001 867	1,88
0,002 303	0,004 332	1,881
0,004 278	0,007 957	1,861
0,010 26	0,019 06	1,857
0,018 41	0,034 34	1,866
0,036 5	0,067 93	1,862

Aethylalkohol.

I.			II.		
m	t	t/m	m	t	t/m
0,000 402	0,000 670	1,67	0,000 269	0,000 435	1,611
0,001 32	0,001 87	1,65	0,000 710 4	0,001 15	1,574
0,002 151	0,003 56	1,656	0,001 414	0,002 26	1,600
0,004 998	0,008 32	1,668	0,002 998	0,004 81	1,607
0,008 874	0,014 90	1,680	0,006 308	0,010 31	1,637
0,016 87	0,028 21	1,676	0,012 48	0,020 87	1,671
0,036 27	0,063 00	1,736	0,028 92	0,049 36	1,706
			0,040 87	0,067 58	1,655

$Pb(NO_3)_2$.

I.			II.		
m	t	t/m	m	t	t/m
0,000 413	0,002 38	5,77	0,000 988	0,005 61	5,67
0,000 787	0,004 28	5,43	0,001 457	0,007 74	5,317
0,001 204	0,006 38	5,30	0,002 055	0,010 77	5,235
0,001 754	0,009 24	5,261	0,002 805	0,014 49	5,152
0,002 425	0,011 94	4,922	0,003 154	0,018 20	5,267
0,003 450	0,017 44	5,052	0,004 332	0,021 76	5,025
0,004 495	0,022 63	5,045	0,005 072	0,025 29	4,982
0,005 570	0,027 70	4,975			

III.

m	t	t/m
0,000 123	0,000 656	5,35
0,000 362	0,001 99	5,49
0,000 780	0,004 17	5,357
0,001 617	0,008 49	5,251
0,003 157	0,016 24	5,149
0,005 808	0,029 16	5,021
0,009 022	0,044 25	4,902
0,017 37	0,081 52	4,697

$Ba(NO_3)_2$.

I.

m	t	t/m
0,000 383	0,002 140	5,58
0,000 763	0,004 077	5,34
0,001 259	0,006 654	5,28
0,001 733	0,009 112	5,26
0,002 200	0,011 50	5,22
0,002 681	0,014 01	5,22
0,003 158	0,016 28	5,16
0,003 646	0,018 92	5,19
0,004 135	0,021 31	5,15

II.

m	t	t/m
0,000 096 4	0,000 507	5,265
0,000 316 9	0,001 720	5,422
0,000 665 4	0,003 520	5,295
0,001 355	0,007 206	5,317
0,002 870	0,015 20	5,300
0,005 422	0,027 80	5,138
0,008 552	0,043 11	5,045

$CuSO_4$.

I.

m	t	t/m
0,001 521	0,004 787	3,133
0,002 653	0,008 065	3,040
0,003 999	0,011 72	2,912
0,005 433	0,015 51	2,857

II.

m	t	t/m
0,000 233	0,000 766	3,288
0,000 735	0,002 360	3,209
0,001 467	0,004 611	3,141
0,002 328	0,007 054	3,030
0,003 441	0,010 11	2,937
0,004 810	0,013 92	2,893
0,006 097	0,017 18	2,819
0,007 350	0,020 46	2,780

III.

m	t	t/m
0,000 286	0,000 932	3,26
0,000 843	0,002 657	3,15
0,001 520	0,004 830	3,110
0,002 619	0,007 89	3,012
0,004 316	0,012 55	2,908
0,006 670	0,018 59	2,795
0,014 625	0,037 91	2,590

IV.

m	t	t/m
0,000 442	0,001 430	3,24
0,001 051	0,003 355	3,14
0,002 229	0,006 774	3,040

$ZnSO_4$.

I.			II.		
m	t	t/m	m	t	t/m
0,000 236 3	0,000 808	3,467	0,000 135 9	0,000 501	3,75
0,000 597 3	0,001 964	3,340	0,000 398 8	0,001 387	3,475
0,001 081	0,003 500	3,276	0,000 916 0	0,003 071	3,351
0,001 853	0,005 825	3,173	0,001 695	0,005 462	3,225
0,002 850	0,008 679	3,083	0,002 776	0,008 578	3,090
0,004 019	0,011 915	3,010	0,004 412	0,013 088	2,965
0,005 160	0,014 99	2,931	0,006 510	0,018 62	2,861
0,006 259	0,017 86	2,886	0,009 952	0,027 40	2,751
			0,013 91	0,037 01	2,661

$MgSO_4$.

I.			II.		
m	t	t/m	m	t	t/m
0,000 524	0,001 070	3,311	0,000 199 2	0,000 679 5	3,41
0,000 744	0,002 417	3,260	0,000 674 9	0,002 221	3,261
0,001 669	0,005 305	3,180	0,001 351 8	0,004 311	3,190
0,002 947	0,009 044	3,068	0,002 381	0,007 382	3,100
0,004 512	0,013 445	2,977	0,003 960	0,012 26	3,092
0,007 720	0,022 09	2,861	0,008 356	0,023 77	2,820
0,012 69	0,034 63	2,730	0,012 56	0,033 96	2,716

$NiSO_4$.

I.			II.		
m	t	t/m	m	t	t/m
0,000 197 1	0,000 668	3,385	0,000 166	0,000 613	3,70
0,000 534 5	0,001 813	3,395	0,000 444	0,001 583	3,57
0,001 075	0,003 560	3,316	0,000 936	0,003 194	3,413
0,001 626	0,005 306	3,267	0,001 650	0,005 390	3,264
0,002 350	0,007 499	3,189	0,003 101	0,009 82	3,164
0,003 315	0,010 313	3,113	0,005 285	0,015 61	2,956
0,005 790	0,017 28	2,983	0,009 160	0,025 88	2,825
0,008 807	0,025 53	2,900	0,013 10	0,035 85	2,755

III.			IV.		
m	*t*	*t/m*	*m*	*t*	*t/m*
0,000 204	0,000 744	3,65	0,000 173	0,000 611	3,55
0,000 599	0,002 110	3,523	0,000 486 1	0,001 685	3,461
0,001 878	0,004 596	3,353	0,000 997 7	0,003 393	3,400
0,002 913	0,009 37	3,219			
0,070 24	0,020 91	2,975			

$CdSO_4$.

I.

m	*t*	*t/m*
0,000 238 8	0,000 841 7	3,526
0,000 704 3	0,002 358	3,341
0,001 511	0,004 817	3,185
0,002 685	0,008 189	3,055
0,006 560	0,018 58	2,836
0,011 51	0,030 94	2,683
0,019 50	0,049 57	2,541
0,031 20	0,075 56	2,421

NaCl.

I.			II.		
m	*t*	*t/m*	*m*	*t*	*t/m*
0,000 305 4	0,001 062	3,477	0,000 404	0,001 348	3,337
0,000 807 4	0,002 883	3,510	0,000 889	0,002 972	3,343
0,001 386	0,004 931	3,560	0,002 127	0,007 635	3,590
0,002 160	0,007 755	3,589	0,003 746	0,013 45	3,590
0,003 326	0,011 92	3,582	0,004 689	0,016 70	3,599
0,004 723	0,016 87	3,588	0,006 237	0,022 52	3,616
0,006 095	0,021 94	3,597	0,009 130	0,033 19	3,632
0,007 450	0,027 01	3,624			
0,008 785	0,031 75	3,614			

III.

m	t	t/m
0,000 237	0,000 817	3,45
0,000 667	0,002 340	3,50
0,001 789	0,006 403	3,58
0,003 470	0,012 55	3,617
0,006 945	0,025 43	3,665
0,012 28	0,044 23	3,614
0,018 55	0,066 58	3,590
0,024 98	0,089 17	3,573

HCl.

I.

m	t	t/m
0,000 103	0,000 308	2,98
0,000 360 3	0,001 180	3,27
0,000 841 5	0,003 020	3,567
0,001 994 3	0,007 286	3,658
0,003 909	0,014 23	3,640
0,008 500	0,031 25	3,680
0,017 03	0,061 10	3,590

II.

m	t	t/m
0,000 062 0	0,000 163	2,62
0,000 195 8	0,000 661	3,05
0,000 362 4	0,001 28	3,52
0,000 796 9	0,002 845	3,575
0,001 569 7	0,005 721	3,649
0,003 050	0,011 21	3,680
0,006 954	0,025 46	3,662
0,013 495	0,049 07	3,639

H_2SO_4.

I.

m	t	t/m
0,000 115	0,000 564	4,94
0,000 331 5	0,001 580	5,05
0,000 645 8	0,003 179	5,203
0,001 389	0,007 026	5,243
0,002 243	0,011 55	5,152
0,004 175	0,021 02	5,042
0,009 42	0,045 07	4,780
0,016 46	0,075 69	4,598

KOH.

I.

m	t	t/m
0,000 082 6	0,000 155 5	1,88
0,000 258 0	0,000 740 7	2,88
0,000 544 1	0,001 679	3,340
0,001 054 2	0,003 620	3,436
0,001 950	0,006 858	3,520
0,003 519	0,012 68	3,607
0,007 702	0,027 68	3,595
0,015 50	0,055 53	3,581

Dichloressigsäure.

m	t	t/m
0,000 109 9	0,000 402 6	3,660
0,000 290 8	0,001 092	3,756
0,000 758 1	0,002 880	3,798
0,001 541	0,005 778	3,746
0,003 472	0,012 89	3,709
0,008 105	0,029 19	3,594
0,017 55	0,060 95	3,470

Essigsäure.

m	t	t/m	t/m
0,000 184 4	0,000 370	2,083	—
0,000 504 7	0,001 048	2,077	—
0,000 951 6	0,001 946	2,046	—
0,001 749	0,003 522	2,016	—
0,003 007	0,006 062	2,016	—
0,005 902	0,011 72	1,9865	1,885
0,010 48	0,020 61	1,9685	1,8815
0,020 82	0,040 35	1,939	1,886
0,035 85	0,068 39	1,235	1,890
0,058 76	0,112 4	1,9145	1,883

Discussion der Resultate.

Beim Ueberblicken der Resultate bestätigen zunächst die fünf *Harnstoffserien* durchaus die Kleinheit der oben discutirten methodischen Fehler, wenn auch hier, wie in den folgenden Serien einzelne Bestimmungen aus der Reihe herausfallen. Das *Raoult'sche Gesetz* gilt, wie vorherzusehen, bis zu den kleinsten Concentrationen (ca. 0,0005 normal). *Rohrzucker* giebt bei den mittleren Concentrationen mit um etwa 0,5 Proc. höheren Werten sehr nahe die Zahl 1,872, welche Raoult als Moleculardepression bei unendlicher Verdünnung findet und zeigt von ca. 0,01 normal ab den bei grösseren Concentrationen stets beobachteten Anstieg der Moleculardepression.

Die zu hohen Werte bei den allerkleinsten Concentrationen dürfen nach der oben gegebenen Discussion den Versuchsfehlern zugeschrieben werden; dagegen war es bei *Alkohol* nicht möglich, zuverlässige Resultate zu erhalten. Während bei den Messungen von Abegg und Loomis die hierfür erhaltenen etwas zu kleinen Werte sich allenfalls aus den Fehlern in der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Lösung erklären liessen, ist dies für die hier auftretenden Abweichungen, welche bis 16 Proc. unter den normalen Wert betragen, ausgeschlossen. Auch die Flüchtigkeit des Alkohols konnte keine Störung veranlassen, da die höchstens 10 proc. Mutterlösungen in verschlossenen Wägegläschen ausgewogen wurden. Das Präparat war reines Kahlbaum'sches. Auch die Schwankungen in der Reihe selbst überschreiten die der übrigen bei weitem und sind um so unerklärlicher, als die Einstellungen mit gleicher Sicherheit erfolgten. Immerhin dürfte wenigstens qualitativ dieselbe Anomalie festgestellt sein, wie sie neuerdings von Loomis für Aether[1]) gefunden wurde, nämlich eine starke Abnahme der Moleculardepression mit wachsender Verdünnung. Da mit dieser weder ein Ansteigen der Flüchtigkeit noch der eventuellen Association angenommen werden kann, ist eine moleculartheoretische Erklärung vorläufig nicht abzusehen.[2])

Der Vergleich der folgenden Serien für *Salze von Schwermetallen* zeigt, dass die hydrolytische Dissociation zu gering ist, um durch Gefrierpunktsbestimmung allein sicher nachweisbar zu sein. Während z. B. nach der Formel

$$Pb(NO_3)_2 + H_2O = Pb(OH_2) + 2HNO_3$$

die Molecülzahl der *Bleinitratlösung*, soweit diese sich hydrolytisch spaltet, ungefähr im Verhältnis von fünf zu drei zu-

1) E. H. Loomis, l. c.

2) Es sei hier bemerkt, dass Alkohol auch in einer anderen physikalischen Eigenschaft eine Ausnahmestellung einnimmt, indem er (nach L. C. de Coppet, Compt. rend. 115. p. 652. 1892) in verdünnter Lösung den Binnendruck (G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 11. p. 680. 1893) des Wassers verkleinert, während alle anderen hierauf untersuchten Substanzen denselben vergrössern.

nehmen müsste, fallen die beobachteten Depressionen für Bleinitrat bei den kleinsten Concentrationen mit denen für das sicher unmerklich gespaltene *Baryumnitrat* zusammen. Der einzige Unterschied äussert sich darin, dass die Curve für Bleinitrat gegen höhere Concentrationen rascher abfällt als Bariumnitrat. Genau dasselbe Verhalten zeigt Kupfersulfat gegenüber *Zinksulfat* und *Magnesiumsulfat*. Die beiden letzteren fallen vollständig zusammen.

Auffallenderweise giebt *Nickelsulfat* in allen Concentrationen noch höhere Werte als Zink- und Magnesiumsulfat, während man eher eine dem Kupfersulfat entsprechende Curve erwarten sollte.

Der starke Abfall der Moleculardepression bei *Cadmiumsulfat* weist darauf hin, dass hier schon bei kleinen Concentrationen die bekannte Anomalie, Bildung complexer Salze auftritt, welche Hittorf[1]) in der Ueberführungszahl bei grösseren Concentrationen von $CdCl_2$ und CdJ_2 entdeckt hat.

Ob in einer solchen, nur schwach auftretenden Anomalie auch die Ursache des oben beschriebenen Unterschiedes der Blei- und Kupfersalze gegenüber denen mit starker Base zu suchen ist, dürfte wohl aus den Gefrierpunkten allein nicht zu entscheiden sein. Ebenso ist die Ausnahmestellung des Nickelsulfats schwer zu erklären, da man zunächst nicht feststellen kann, wie sich das Anwachsen der Moleculardepression aus dem der elektrolytischen und der hydrolytischen Dissociation zusammensetzt. Wegen einer Methode zur Ermittelung der Hydrolyse durch Gefrierpunktscurven starker Säuren bei Salzzusatz und damit ausgeführte Versuche muss auf die Dissertation verwiesen werden.

Bei den Reihen der *starken Elektrolyte*, NaCl, HCl, H_2SO_4, KOH und auch Dichloressigsäure fällt zunächst auf, dass bei den kleinsten Concentrationen die beobachtete Moleculardepression weit unter dem normalen Wert 3,70 für totale Dissociation liegt und überall bei der ca. 0,007 normalen Lösung auf einen Maximalwert ansteigt.

1) W. Hittorf, Pogg. Ann. 98. p. 1. 1856.

Es begegnet gewiss den berechtigsten Bedenken, diese Erscheinung im Gegensatz zur Ionentheorie als thatsächlich vorhanden hinzunehmen, jedoch ist es nicht möglich, in Versuchsfehlern eine befriedigende Erklärung zu finden.

Ein constanter Fehler der Methode ist ausgeschlossen im Hinblick auf sämtliche andere Versuche. Um den Einfluss von Verunreinigungen des Wassers festzustellen, wurden die Bestimmungen von NaCl mit verschieden reinem Wasser ausgeführt. Zu der Serie I wurde gewöhnliches destillirtes Wasser verwendet, zur Serie II, wie bei allen übrigen Messungen, aus destillirtem Wasser ausgefrorenes; in diesem Fall mit dem Leitvermögen $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ (abs. Einh.). Ein Unterschied ist nicht zu bemerken. Da ferner die Leitfähigkeit des Wassers $4 \cdot 10^{-6}$ niemals überstieg, berechnet sich nach einer von Kohlrausch gegebenen Regel (indem man das Aequivalentleitvermögen der möglichen Verunreinigungen gleich 100 setzt) ihre Concentration zu $4 \cdot 10^{-5}$ normal. Dem entspricht eine Gefrierpunktsdepression von weniger als $0{,}0001^0$. Man ersieht hieraus, dass die beobachtete Anomalie höchstens so erklärt werden könnte, dass die Unreinigkeiten des Wassers durch die zugesetzte Säure vollständig weggefangen werden. Die höheren Concentrationen werden dadurch natürlich nicht merklich beeinflusst. Ein Einfluss der Silbergefässe ist weniger wahrscheinlich, weil sich dieser wohl auch in einer Inconstanz der Einstellung bei den höheren Concentrationen hätte äussern müssen.

Bei der Bestimmung von Kaliumhydroxyd war wegen des unvermeidlichen Kohlensäuregehaltes des Wassers grösste Vorsicht geboten. Es wurde deshalb das Wasser in dem abgedichteten Gefriergefäss selbst unmittelbar vor der Einführung der Substanz mit durchgesaugter gereinigter Luft gereinigt. Die Kalilauge selbst wurde durch Auflösen metallischen Kaliums in gereinigtem Wasser hergestellt. Da auf diese Weise die von der Kohlensäure des Wassers herrührende Depression höchstens einige Hunderttausendstel Grad betragen konnte, so ist die hier beobachtete Anomalie ebenfalls nicht auf den Einfluss der Kohlensäure allein zurückzuführen.

Aehnliche Anomalien treten bekanntlich für Säuren, Basen und nicht neutral reagirende Salze auch bei den Leitfähig-

keitsbestimmungen auf; mit dem besten für diesen Zweck hergestellten Wasser freilich nur bis zur Concentration 0,001 normal. Man hat sie dahin zu deuten gesucht, dass die Dissociation der im Wasser enthaltenen schwachen Säure (Kohlensäure) oder Base (Ammoniak) zurückgedrängt wird. Dass bei den Gefrierpunkten Chlornatrium dasselbe Verhalten zeigt und die Anomalie bei beiden Methoden auch für das reinste Wasser nicht verschwindet, spricht für die oben gemachte Annahme, dass noch andere Störungen ins Spiel treten. Es ist auch von vornherein nicht zu sagen, ob diese nicht auch die vorher angeführten Bestimmungen der Salze mit zweiwertiger Base beeinflussen und nur wegen des raschen Abfalles der Curven nicht hervortreten.

Für den schwachen Elektrolyt *Essigsäure* ist der Dissociationsgrad durch das Leitvermögen gegeben. Für die grösseren Concentrationen, wo die genannten Anomalien nicht mehr stören, zeigen die Quotienten $t/m(1+a)$ mit dem Mittelwert 1,885 hinreichende Annäherung an den normalen Wert.

Bei den *starken Elektrolyten* ist bekannt, dass weder die Berechnung des Dissociationsgrades aus dem Leitvermögen noch aus den Gefrierpunktsbestimmungen das Massenwirkungsgesetz befriedigt. Für die erstere Thatsache findet sich die Erklärung, dass hier das elektrische Leitvermögen kein Maass für den Dissociationsgrad ist, für die zweite, dass bei den der Gefrierpunktsmessung bisher zugänglichen Concentrationen die Gasgesetze noch nicht gelten.

In einer Gegenüberstellung der oben wiedergegebenen Moleculardepressionen für HCl und NaCl und der aus den Leitfähigkeiten berechneten hat Arrhenius[1]) bereits darauf hingewiesen, dass bei den kleinsten Concentrationen kein bedeutender Unterschied zwischen beiden hervortritt und erst allmählich gegen die höheren Concentrationen die Gefrierpunkte — wie dies schon früher bekannt — höhere Werte geben. Das Sinken der Gefrierpunktscurve gegen die kleineren Concentrationen kann jedoch aus der hier auftretenden Anomalie erklärt werden. Falls diese von einem constanten Versuchsfehler herrührt, wäre es also unstatthaft, hieraus eine Annäherung des aus

1) Sv. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 37. p. 317. 1901.

Gefrierpunkt und Leitfähigkeit berechneten Dissociationsgrades bei grosser Verdünnung abzuleiten.

Da nicht entschieden werden kann, bis zu welchem Bereich diese zweifellos bei den starken Elektrolyten auftretende Unregelmässigkeit von Einfluss ist, so scheint auch die von Jahn[1]) an den höheren Concentrationen versuchte Prüfung des Massenwirkungsgesetzes mittels des angegebenen Materiales einiger Unsicherheit unterworfen. Die sehr wünschenswerte Aufklärung über diese Verhältnisse dürfte nur von einer Wiederholung der betreffenden Versuche in geeigneten Glasgefässen mit Platinrührer und unter Verwendung äusserst reinen Wassers zu erhoffen sein.

Zusammenfassung.

Es wurde eine *Methode* angegeben, welche gestattet, kleine Gefrierpunktsdepressionen mit einer Genauigkeit von wenigen Hunderttausendstel Grad zu bestimmen.

Mit dieser Methode wurden untersucht:

I. Nichtelektrolyte.

Bei *Harnstoff* wurde das Raoult'sche Gesetz bis zu den kleinsten Concentrationen (0,0005 normal) bestätigt.

Rohrzucker ergab etwas zu hohe Depressionen und einen Anstieg derselben von der Concentration 0,01 normal ab.

Alkohol ergab unsichere und anomal kleine Werte.

II. Elektrolyte.

Salze von Schwermetallen. Die Gefrierpunktscurven der hydrolysirten Salze fallen bei den kleinen Concentrationen mit denen der nichthydrolysirten zusammen, zeigen jedoch bei den grösseren Concentrationen einen rascheren Abfall.

Starke Elektrolyte ergaben in noch höherem Maass als bei den Leitfähigkeitsbestimmungen in verdünntester Lösung anomal kleine Werte. Bei höheren Concentrationen zeigt sich die Tendenz zu grösseren als der Leitfähigkeit entsprechenden

1) H. Jahn, Zeitschr. f. physik. Chem. 37. p. 493. 1901.

Werten. Das Massenwirkungsgesetz wird für starke Elektrolyte nicht bestätigt.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1899, 1900 im Institut für physikalische Chemie in Göttingen auf Anregung und unter Leitung von Hrn. Prof. Nernst ausgeführt. Ihm, sowie Hrn. Prof. Abegg, der mich bei der Ausarbeitung der Methode unterstützte, sei auch an dieser Stelle mein herzlichster Dank ausgesprochen.

(Eingegangen 10. Juli 1902.)

3. *Ueber das Verhalten einiger Legirungen zum Gesetz von Wiedemann und Franz; von F. A. Schulze.*

(Habilitationsschrift.)

Während die reinen Metalle bereits ziemlich eingehend f ihr Verhalten zum Gesetz von Wiedemann und Franz[1]) tersucht sind[2]), liegen für Legirungen noch wenig systema- che Arbeiten vor. Für einige Legirungen ist das Verhältnis $\frac{\text{Wärmeleitvermögen}}{\text{ektrische Leitfähigkeit}} = \frac{k}{\varkappa}$ bereits von G. Wiedemann[3]) selbst stimmt worden, nämlich für Legirungen von Kupfer und Zink, ismut und Zinn, und für das Rose'sche Metall. Er fand, dem er k und $\varkappa$ für Silber gleich 100 setzte:

Legirung	k	$\varkappa$	$\frac{k}{\varkappa}$
8 Teile Cu + 1 Teil Zn	27,3	25,5	1,07
6,5 „ „ + 1 „ „	29,9	30,9	0,97
4,7 „ „ + 1 „ „	31,1	29,2	1,07
2,1 „ „ + 1 „ „	25,8	25,4	1,02
8 „ Sn + 1 „ Bi	10,1	9,0	1,12
1 „ „ + 1 „ „	5,6	4,3	1,30
1 „ „ + 3 „ „	2,7	2,0	1,35
Rose's Metall	4,0	3,2	1,25

Das Gesetz von Wiedemann und Franz ist also für ese Legirungen annähernd erfüllt. Hervorgerufen wurde

1) G. Wiedemann u. R. Franz, Pogg. Ann. 89. p. 498. 1853.

2) Vgl. u. a. besonders: F. Neumann, Ann. de chim. et phys. (3) . p. 183. 1862; R. Lenz, Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg 14. 54. 1870; H. F. Weber, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu rlin p. 459. 1880; G. Kirchhoff u. G. Hansemann, Wied. Ann. 9. 1. 1880; 13. p. 406. 1881; L. Lorenz, Wied. Ann. 13. p. 422. 1881; Michell, Trans. Roy. Soc. Edinb. p. 535. 1887; F. Kohlrausch, ied. Ann. 33. p. 678. 1888; A. Berget, Journ. de Phys. (2) 9. p. 135. 90; L. Cellier, Inaug.-Diss. Zürich 1896; E. Grüneisen, Ann. d. ys. 3. p. 71. 1900; W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wissensch. Abndl. d. Phys.-Techn. Reichsanst. 3. p. 269. 1900; Sitzungsber. d. k. Akad. Wissensch. zu Berlin p. 719. 1899.

3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 108. p. 293. 1859.

diese Untersuchung von Wiedemann durch eine Abhandlung von C. Calvert und R. Johnson[1]) über die Wärmeleitung einer Anzahl von reinen Metallen und Legirungen. Die von diesen beiden Physikern erhaltenen relativen Werte der Wärmeleitung der reinen Metalle stimmten nun in keiner Weise mit den von Wiedemann und Franz ermittelten; z. B. war der für Wismut gefundene Wert ca. 3 mal so gross etc. Es lassen sich nun aber gegen die von Calvert und Johnson angewandte Methode grosse Bedenken erheben, die schon von G. Wiedemann eingehend dargelegt sind. Nur die Reihenfolge der gefundenen Wärmeleitfähigkeiten wird bei den Untersuchungen von Calvert und Johnson im allgemeinen richtig sein. Die späteren Arbeiten über Wärmeleitung haben die Resultate von Wiedemann und Franz vollständig quantitativ bestätigt, während sich die von Calvert und Johnson erhaltenen Werte als nicht richtig erwiesen haben. Man könnte sonst leicht ihr grosses Zahlenmaterial für eine ganze Reihe von Legirungen zu Aufschlüssen über das Verhalten der Legirungen zu dem Gesetz von Wiedemann und Franz verwerten, indem man es mit den Zahlen combinirt, die Matthiessen für die elektrische Leitfähigkeit einer grossen Zahl von Legirungen erhalten hat.

Im Folgenden mögen noch die bisher gefundenen Werte von $k/\varkappa$ für Legirungen zusammengestellt werden. Es sei dabei bemerkt, dass davon Abstand genommen ist, alle Zahlen auf dieselben Einheiten umzurechnen, da dies zum Teil unthunlich, zum Teil unmöglich war. Es ist aber zum Vergleich stets der Wert von $k/\varkappa$ für ein reines Metall in den betreffenden Einheiten in Klammern hinzugefügt.

Am zahlreichsten sind Angaben über $k/\varkappa$ für Messing vorhanden, wo sich das Gesetz von Wiedemann und Franz stets bestätigt hat. Es fanden

G. Wiedemann u. Franz (l. c.)	$\frac{k}{\varkappa}$ = 1,074 (= 1 für Ag)
L. Lorentz (l. c.)	= 1562 für rotes Messing
	= 1617 für gelbes Messing
	(= 1574 für Cu)
F. Neumann (l. c.)	= 19,8 für Messing (= 17,6 für Cu)
H. F. Weber (l. c.)	= 1968 für Messing (= 2007 für Cu)

1) C. Calvert u. R. Johnson, Phil. Trans. Roy. Soc. London 148. p. 349. 1858.

Für Wood'sches Metall ist nach H. F. Weber (l. c)

$$\frac{k}{\varkappa} = 1379 \; (= 2009 \text{ für Cu}).$$

Auch für Neusilber liegen einige Messungen vor:

L. Lorentz	$\frac{k}{\varkappa}$	= 1858	für Neusilber	(= 1574 für Cu)
F. Neumann		= 19,9	„ „	(= 17,6 für Cu)
Michell		= 1,11	„ „	(= 1,00 für Cu)

Für zwei Wismut-Zinnlegirungen ist $k/\varkappa$ durch Messungen n v. Ettingshausen und Nernst[1]) bekannt. Sie fanden

Reines Wismut	$\frac{k}{\varkappa}$	= 3500
99,05 Bi + 0,95 Sn		= 3200
93,86 Bi + 6,14 Sn		= 3100

Auffällig ist hier der hohe Wert von $k/\varkappa$ für reines ismut, der erheblich von den sonst gefundenen, ca. 2300, weicht. Für die Legirungen ergiebt sich der annähernd iche Wert wie für das reine Metall. van Aubel[2]) findet:

$$\frac{k}{\varkappa} = 1{,}28 \text{ für Aluminiumbronze}$$
$$= 2{,}02 \text{ für Constantan}$$
$$= 2{,}24 \text{ für Nickeleisen}$$
$$(= 1{,}00 \text{ für Cadmium})$$

Nach Jaeger u. Diesselhorst (l. c.) ist:

$$\left(\frac{k}{\varkappa}\right)_{18^0} \cdot 10^8 = 757 \text{ für Rotguss (85,7 Cu, 7,2 Zn, 6,4 Sn, 0,6 Ni)}$$
$$= 914 \text{ für Manganin (84 Cu, 4 Ni, 12 Mn)}$$
$$= 1106 \text{ für Constantan (60 Cu, 40 Ni)}$$
$$(= 699 \text{ für reines Ni})$$

E. Grüneisen hat folgende Resultate erhalten:

$$\frac{k}{\varkappa} \cdot 10^{-1} = 178 \text{ bei Cu mit Spuren As}$$
$$= 198 \text{ „ „ mit viel As}$$
$$= 173 \text{ „ Fe mit 0,1 C, 0,1 Si, Mn etc.}$$
$$= 203 \text{ „ „ „ 0,6 „ 0,4 „ „ „}$$
$$= 201 \text{ „ „ „ 1,0 „ 0,2 „ „ „}$$
$$= 216 \text{ „ „ „ 1,5 „ 0,3 „ „ „}$$
$$= 243 \text{ „ Nickelkupfer (54 Cu, 46 Ni)}$$
$$(= 163 \text{ „ reinem Cu})$$

---

1) A. v. Ettingshausen u. W. Nernst, Wied. Ann. 33. p. 487. 1888.
2) E. v. Aubel u. R. Paillot, Journ. de phys. (3) 4. p. 522. 1895.

Nach allem ist zu vermuten, dass für ganz reines Eisen der Wert von $k/\varkappa$ nicht erheblich abweicht von dem Werte den $k/\varkappa$ für die anderen reinen Metall, hat.

A. Rietzsch [1]) hat eine Anzahl von Kupfer-Phosphor- und Kupfer-Arsenmischungen mit einem Gehalt bis zu 5 Proc. P, bez. As auf Wärme- und Elektricitätsleitung hin untersucht und gefunden, dass für diese im Gegensatz zu den meisten Metalllegirungen $k/\varkappa$ einen kleineren Wert hat, als für reines Kupfer. Ist für reines Kupfer $k/\varkappa = 1$ gesetzt, so ist nach Rietzsch z. B. für

$$\text{Cu} + 5\,\text{Proc. As} \quad \frac{k}{\varkappa} = 0{,}98$$

$$\text{Cu} + 5{,}25\,\text{Proc. P} \quad \frac{k}{\varkappa} = 0{,}71$$

Es ergiebt sich also, dass auch für Legirungen im grossen und ganzen das Gesetz von Wiedemann und Franz erfüllt ist, dass jedoch im allgemeinen der Wert von $k/\varkappa$ bei Metalllegirungen ein wenig, bei manchen sogar recht erheblich grösser ist, als für reine Metalle, nur die Mischungen von Kupfer mit Arsen und Phosphor machen hiervon eine Ausnahme. Systematische, den Einfluss des Mischungsverhältnisses berücksichtigende Versuche über den Wert von $k/\varkappa$ bei Legirungen von Metallen miteinander in beliebigem Mischungsverhältnis liegen nach der gegebenen Zusammenstellung bisher erst in geringer Zahl vor.

In der vorliegenden Arbeit ist versucht worden, einiges zur Ausfüllung dieser Lücke beizutragen.

Der leitende Grundgedanke ist dabei der folgende gewesen:

Wenn das Gesetz von Wiedemann und Franz allgemein annähernd erfüllt wäre, so müsste die Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit vom Mischungsverhältnis der beiden Komponenten dieselbe oder wenigstens annähernd dieselbe sein wie diejenige der elektrischen Leitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit ist nun für viele Legirungen gut bekannt; namentlich Matthiessen [2]) verdankt man die ersten sehr sorgfältig ausgeführten Messungen für eine sehr grosse Anzahl von

1) A. Rietzsch, Ann. d. Phys. 3. p. 403. 1900.
2) A. Matthiessen, Pogg. Ann. 110. p. 190. 1860.

Legirungen. Durch diese Messungen hat Matthiessen gefunden, dass alle Metalle in zwei Gruppen zerfallen:

Gruppe I: Zink, Zinn, Blei, Cadmium.

Gruppe II: Wismut, Antimon, Eisen, Aluminium, Gold, Kupfer, Silber, Platin, Palladium.

Die Legirungen von je zwei Metallen der Gruppe I untereinander leiten die Elektricität im Verhältnis ihrer relativen Volumina. Die Legirungen von je zwei Metallen der Gruppe II untereinander, oder eines Metalles der Gruppe II mit einem Metall der Gruppe I leiten die Elektricität *nicht* im Verhältnis ihrer Volumina, sondern stets *schlechter*. Bei den Legirungen der Gruppe I lässt sich also die Leitfähigkeit für Elektricität aus der Mischungsregel berechnen, nicht aber bei den Legirungen aus Gruppe II oder aus II und I.

Wenn das Gesetz von Wiedemann und Franz allgemein auch für Metalllegirungen gültig bliebe, so müssten auch in Bezug auf die Wärmeleitfähigkeit alle Metalle in dieselben beiden Gruppen zerfallen.

Die oben angeführten Bestimmungen von $k/\varkappa$ bei Legirungen lassen bereits erkennen, dass bei den Kupfer-Zink-, sowie den Wismut-Zinnlegirungen und den Kupfer-Phosphor- und Kupfer-Arsenmischungen auch die Wärmeleitfähigkeit stets in gleichem Maasse herabgesetzt ist wie die elektrische, sodass $k/\varkappa$ stets annähernd denselben Wert behält.

Nach den schon oben erwähnten Versuchen von Calvert und Johnson würde bei Legirungen von Blei und Zinn, sowie von Zink und Zinn die Wärmeleitfähigkeit die nach der Mischungsregel berechnete sein, dagegen bei den anderen von ihnen untersuchten Legirungen, Blei-Antimon, Antimon mit Wismut, Kupfer und Zinn, Kupfer und Zink, stets kleiner als nach der Mischungsregel berechnet. Diese Versuche können jedoch, wie schon gesagt, nur den Anspruch darauf machen, die Reihenfolge der Wärmeleitungen richtig zu geben; zahlenmässig sind sie nicht zu verwerten, sodass ihre gefundene Regel noch der Bestätigung bedarf.

In der vorliegenden Arbeit sind auf Wärmeleitung und Elektricitätsleitung hin untersucht: 1. Legirungen von Wismut und Blei, 2. Legirungen von Wismut und Zinn, 3. Legirungen von Zink und Zinn.

Die beiden ersten Legirungen, die also Gruppe II angehören, sind deshalb gewählt, weil bei diesen nach den Untersuchungen von Matthiessen die beobachtete elektrische Leitfähigkeit von der nach der Mischungsregel berechneten in besonders merkwürdiger Weise abweicht, indem die elektrische Leitfähigkeit des reinen Wismuts durch ganz geringe Zusätze von Blei bez. Zinn sofort stark heruntergedrückt wird bis auf ein Minimum von ca. $^1/_4$ der Leitfähigkeit des reinen Wismuts bei einem Gehalt von 1,76 Vol.-Proc. Blei bez. 0,85 Vol.-Proc. Zinn, um von da allmählich bei weiterem Zusatz von Blei bez. Zinn wieder ziemlich regelmässig bis auf die Leitfähigkeit des reinen Bleis, bez. reinen Zinns zu wachsen. Es war demnach auch ein besonders abweichender Gang des Wärmeleitvermögens zu erwarten. Im ersten Abschnitt der Arbeit sollen die Messungen der Wärmeleitung, im zweiten die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit beschrieben werden.

I.

Messung der Wärmeleitfähigkeit.

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde die „Isothermenmethode" von W. Voigt[1]) benutzt, welche es gestattet, die relative Wärmeleitfähigkeit sehr geringer Substanzmengen verhältnismässig genau und bequem zu bestimmen. Nach dieser Methode werden die auf ihre relativen Wärmeleitfähigkeiten zu untersuchenden Körper in Plattenform gebracht und an einer Kante aneinandergelötet. Fliesst ein Wärmestrom durch diese zusammengesetzte Platte, so besteht die Beziehung

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\operatorname{tg} \varphi_1}{\operatorname{tg} \varphi_2},$$

wenn k_1, k_2 die bez. Wärmeleitfähigkeiten, und φ_1 bez. φ_2 die Winkel sind, welche an einem Punkt der Berührungslinie die Isothermen mit der Richtung der Trennungslinie bilden.

Zur Erkennung der Isothermen wurde, wie von Voigt, Elaidinsäure genommen (Schmelzpunkt 44—45°), die sich durch sehr scharfe klare Schmelzcurven, die beim Erstarren sehr deutlich sichtbar bleiben, vor allen anderen Substanzen auszeichnet.

1) W. Voigt, Wied. Ann. **64**. p. 95. 1898.

Die Metalle Wismut, Blei, Zink, Zinn wurden als chemisch rein von E. Merck in Darmstadt bezogen, in dem gewünschten Mischungsverhältnis abgewogen, in Chamottetiegeln zusammengeschmolzen und in Form rechtwinklig dreieckiger Platten von den Kathetenlängen 32 mm und 20 mm gegossen. Jede solche Platte wurde dann mit einer gleich grossen Platte aus einem der reinen Metalle an den Hypotenusenseiten zusammengelötet, und diese so hergestellte Platte auf überall gleiche Dicke von ca. 1,5 mm abgedreht. Die Platte wurde dann mit Elaidinsäure überzogen (ebenfalls von Merck bezogen) und sodann die Schmelzcurve erzeugt. Es wurde dazu der speciell für diese Messung dienende kleine, von Fuess in Steglitz bezogene Apparat benutzt. Derselbe besteht aus einem Kupferblock, der an einem Stativ in beliebiger Höhe befestigt werden kann, und an dessen Ende ein Sammtklotz vorgelegt ist, auf den die zu untersuchende Platte kommt, sodass man sie bequem an den von unten mit einem Bunsenbrenner erwärmten Kupferklotz anpressen kann. War die Schmelzcurve gut ausgebildet, so wurden ihre Winkel mit der Trennungslinie gemessen, indem die Platte auf die Mitte der drehbaren Scheibe eines Kohlrausch'schen Sinuselektrometers gelegt und dicht über sie ein dünner Faden gespannt wurde, der durch den Mittelpunkt des drehbaren Kreises ging. Die Platte wurde so gelegt, dass der Punkt der Trennungslinie, in dem die beiden Schmelzlinien zusammenstiessen, in den Mittelpunkt des drehbaren Kreises zu liegen kam. Dann wurde der drehbare Kreis, auf dem die Platte lag, so gedreht, dass einmal die Trennungslinie der beiden Substanzen, dann die Schmelzlinien mit der Richtung des feststehenden Fadens zusammenfielen, und die entsprechenden Winkel, um die hierbei gedreht werden musste, an dem äusseren feststehenden geteilten Kreisring des Sinuselektrometers abgelesen. Die Genauigkeit der Einzelablesung betrug im Durchschnitt etwa $^1/_4$ Grad, was einen Fehler von ca. 2 Proc. ausmacht; durch häufige Wiederholung der Messung wurde natürlich dieser Fehler bedeutend herabgedrückt. Bei der einzelnen Schmelzcurve wurde 5—10 mal abgelesen, und dann an derselben Platte je nach Erfordernis noch 5—10 mal die Curve neu hergestellt und jede wieder für sich mehreremal gemessen. Meist wurde die Schmelzcurve

in der Mitte der Platte erzeugt. Im Folgenden seien nun die Ergebnisse dieser Messungen mitgeteilt. Die Einheiten für k sind dabei g-cal, cm, sec. Als Werte von k sind für die reinen Metalle nach den Messungen von Jaeger und Diesselhorst angenommen:

Substanz	$k\left(\frac{\text{g-cal}}{\text{cm}^2.\text{sec.}}\right)$
Blei	0,08
Wismut	0,019
Zink	0,26
Zinn	0,15

Es wurde übrigens auch das Verhältnis der Wärmeleitungsfähigkeiten der reinen Substanzen nach der Isothermenmethode bestimmt, um eine Gewähr dafür zu haben, dass man es wirklich mit reinen Substanzen zu thun hatte, und die Anwendung der angegebenen Zahlen gerechtfertigt war. Es fand sich:

	Gefunden	Berechnet (aus obigen Zahlen)
$k_{Pb} : k_{Bi}$	4,30	4,21
$k_{Zn} : k_{Sn}$	1,68	1,73

Für die übrigen noch möglichen Combinationen dieser vier Metalle untereinander wurde das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten nicht bestimmt, da es wegen seines hohen Wertes nach dieser Methode nicht genügend genau hätte gemessen werden können. Ist nämlich das Verhältnis der Leitfähigkeiten sehr gross, so werden die zu messenden Winkel sehr klein, bez. sehr gross, sodass ein geringer Messfehler einen grossen Fehler im Resultat bedingt.

In den folgenden Tabellen stehen in der ersten Columne der Gehalt der Legirung am Zusatzmetall in Volum-Procenten, in der zweiten der experimentell gefundene Wert des Verhältnisses k/k', wo k immer die Wärmeleitung des reinen Metalles, k' die der Legirung ist. In der dritten Columne ist die Wärmeleitung k' angegeben, wie sie sich aus dem gefundenen Wert von k/k' und dem angenommenen Wert von k berechnet. In der vierten Columne endlich sind unter $\bar{k}$ die

Wärmeleitungsfähigkeiten angegeben, wie sie sich aus dem Mischungsverhältnis der beiden legirten Metalle, auf das Volumen bezogen, berechnen, falls man die einfache Mischungsregel als gültig annimmt.

Erste Versuchsreihe:

Wismut legirt mit Blei, verglichen mit reinem Blei.

Nr.	Vol.-Proc. Pb	Vol.-Proc. Bi	$\frac{k_{Pb}}{k'}$	$k'_{gef.}$	$\bar{k}_{ber.}$
0	0	100	4,30	0,0186	0,0190
1	0,43	99,57	4,21	0,0188	0,0193
2	1,53	98,47	6,17	0,0129	0,0199
3	3,53	96,47	6,20	0,0129	0,0212
4	8,53	91,65	4,37	0,0183	0,0241
5	42,30	57,70	2,75	0,0291	0,0448
6	74,77	25,23	1,71	0,0468	0,0646
7	94,41	5,59	1,08	0,0741	0,0746
	[100]	[0]	[1,00]	[0,080]	[0,080]

Unter Nr. 0 sind hier noch die Ergebnisse der Messungen an den reinen Metallen mit aufgeführt, und in die letzte Reihe ist der Vollständigkeit halber noch reines Blei mit aufgenommen.

Das Ergebnis ist also, dass die Wärmeleitfähigkeit des Wismuts durch geringe Zusätze von Blei stark heruntergedrückt wird, um dann allmählich bei weiterem Bleizusatz bis auf die Leitfähigkeit des reinen Bleis zu steigen. Die Leitfähigkeit der Wismut-Bleilegirungen ist also stets kleiner, als sich nach der Mischungsregel ergeben würde.

Da das Verhältnis der Wärmeleitung von reinem Blei zu der der Legirungen von Wismut mit wenig Blei gross ist, daher auch die gemessenen Winkel verhältnismässig sehr gross, bez. sehr klein, also, wie schon angeführt, die Genauigkeit von $k/\varkappa$ bei diesen Legirungen nicht sehr gross ist, so war es erwünscht, die Wärmeleitung dieser wenig Blei enthaltenden Wismut-Bleilegirungen auch noch mit der eines reinen Metalles zu vergleichen, dessen Wärmeleitungsfähigkeit nicht so sehr von derjenigen dieser Legirungen abweicht — um so mehr, als

ja gerade diese Legirungen durch ihre extrem kleine Wärmeleitfähigkeit ein besonderes Interesse bieten. Es wurden darum noch einige wenig Blei enthaltende Wismut-Bleilegirungen hergestellt und in der geschilderten Weise ihre Wärmeleitfähigkeit mit der von reinem *Wismut* verglichen. Es ergab sich folgendes:

Zweite Versuchsreihe:

Wismut mit Blei legirt, verglichen mit reinem Wismut.

Vol.-Proc. Pb	Vol.-Proc. Bi	$\frac{k_{Bi}}{k'}$	$k'_{gef.}$	$k_{ber.}$
0,76	99,24	1,10	0,0173	0,0195
1,65	98,44	1,58	0,0119	0,0199
2,69	97,31	1,62	0,0117	0,0206
8,29	91,71	1,14	0,0166	0,0242

Auch aus diesen Messungen ergiebt sich also die Wärmeleitung der Legirungen von Wismut mit wenig Blei kleiner als die des reinen Wismuts.

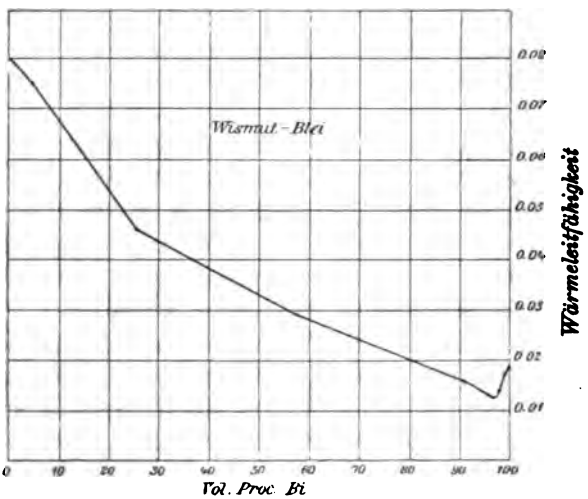


Fig. 1.

Fig. 1 giebt die Resultate der ersten und zweiten Versuchsreihe wieder.

Dritte Versuchsreihe:

Wismut mit Zinn legirt; die Legirungen mit wenig Zinn verglichen mit reinem Wismut, die Legirungen mit viel Zinn verglichen mit reinem Blei.

Nr.	Vol.-Proc. Bi		$\frac{k_{Bi}}{k'}$	$k'_{gef.}$	$k'_{ber.}$
0	100	0	—	—	0,019
1	99,54	0,46	1,35	0,014	0,0196
2	99,05	0,95	1,50	0,0126	0,0201
3	97,13	2,87	1,78	0,0110	0,0227
4	90,26	9,74	1,51	0,0126	0,0317
5	76,13	23,87	0,68	0,0279	0,0503
			$\frac{k_{Pb}}{k'}$		
6	49,90	50,10	1,60	0,050	0,0848
7	24,93	75,07	0,89	0,088	0,117
8	4,27	95,73	0,60	0,134	0,144
	0	100	—	—	0,15

Es ergiebt sich also hier ein ganz ähnlicher Verlauf der Wärmeleitung wie bei den Wismut-Bleilegirungen (Fig. 2). Dass in dieser Versuchsreihe nicht stets das gleiche Vergleichsmetall genommen wurde, hat seinen Grund wieder darin, dass es zu vermeiden ist, zu weit in der Wärmeleitfähigkeit voneinander abstehende Substanzen nach der angewandten Methode miteinander zu vergleichen, weil sonst die Genauigkeit eine zu geringe wird.

Vierte Versuchsreihe:

Zink mit Zinn legirt, verglichen mit reinem Zinn.

Nr.	Vol.-Proc. Zn	Sn	$\frac{k_{Sn}}{k'}$	$k'_{gef.}$	$k'_{ber.}$
0	0	100	—	0,15	0,15
1	8,93	91,07	0,95	0,157	0,160
2	12,78	87,22	0,93	0,16	0,164
3	23,34	76,66	0,84	0,178	0,175
4	36,95	63,05	0,81	0,186	0,191
5	53,83	46,17	0,70	0,211	0,209
6	70,19	29,81	0,67	0,222	0,227
	100	0	0,59	0,25	0,26

Im Gegensatz zu den Legirungen Wismut-Blei und Wismut-Zinn ergiebt sich also bei den Zink-Zinnlegirungen, dass die Wärmeleitungsfähigkeiten der Legirungen zwischen denjenigen der reinen Metalle liegen und annähernd mit den nach der

Mischungsregel berechneten Wärmeleitfähigkeiten übereinstimmen. Es stimmt dieses Resultat mit den oben angeführten Untersuchungen überein, die Calvert und Johnson über die Wärmeleitfähigkeit von Zink-Zinnlegirungen angestellt haben.

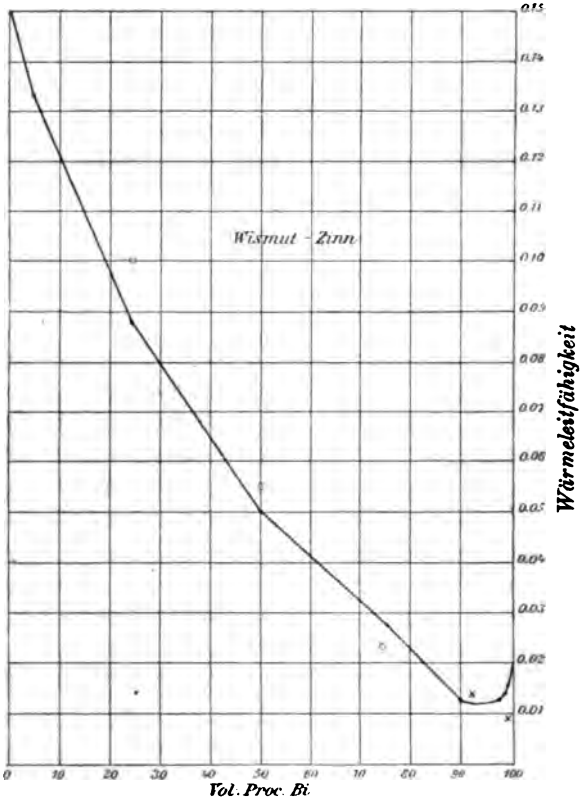


Fig. 2.

Die von G. Wiedemann erhaltenen Werte sind durch Kreise, diejenigen von Ettingshausen und Nernst durch Kreuze bezeichnet (umgerechnet auf $k_{Bi} = 0{,}019$).

Die erhaltenen Resultate sind dargestellt in Fig. 3.

In anschaulicher Weise lassen sich die erhaltenen qualitativen Ergebnisse, dass nämlich die Wärmeleitung der wenig Blei bez. wenig Zinn enthaltenden Wismut-Blei- und Wismut-Zinnlegirungen kleiner ist, als diejenige des reinen Wismuts, dass andererseits die Wärmeleitung von Zink-Zinnlegirungen

stetig von der des Zinns zu derjenigen des Zinks steigt, nachweisen, wenn man alle aufgeführten einzelnen Messungen gleichzeitig an ein und derselben, aus *allen* Legirungen zusammengesetzten Platte vornimmt. Zu diesem Zwecke wurden drei Platten hergestellt, die erste für die Wismut-Bleilegirungen, die zweite für die Wismut-Zinnlegirungen, die dritte für die Zink-Zinnlegirungen. Jede derselben bestand aus rechteckigen, ca. 1,5 mm dicken Platten von den Kantenlängen 5 mm und

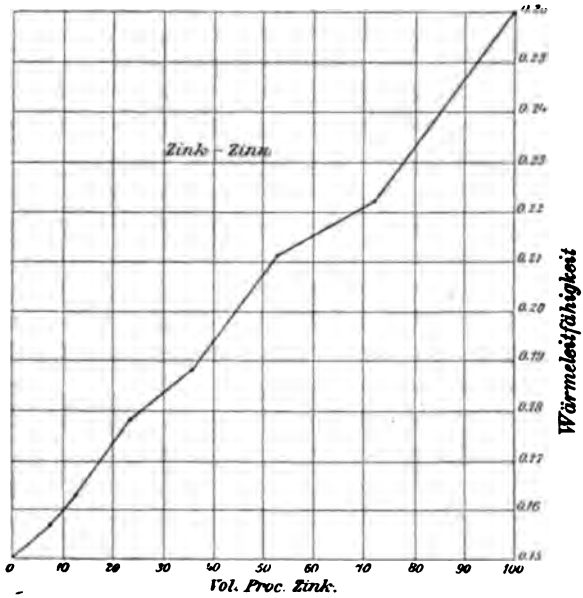


Fig. 3.

50 mm, die aus den einzelnen Legirungen und den reinen Metallen hergestellt und an den langen Kanten aneinandergelötet waren, und zwar in der Reihenfolge, dass an einem Ende sich das eine reine Metall befand, darauf dann die Legirungen mit wachsendem Gehalt an dem anderen Metall, am anderen Ende dann das andere reine Metall. Die so vorgerichtete Platte wurde mit Elaidinsäure bestrichen, mit der einen Kante, die senkrecht zu den Trennungslinien der einzelnen Stücke lag, gegen den erwärmten Kupferblock gepresst und die Schmelzcurve beobachtet.

Man hat hier zwei Stadien zu unterscheiden. Im ersten

Stadium, kurz nach dem Anlegen der Platte an den erwärmten Block, geht, so lange sich die aneinander grenzenden Streifen noch nicht sehr beeinflussen, der Vorgang so vor sich, als ob die einzelnen Legirungen voneinander getrennt wären. Je weiter in diesem Stadium die Schmelzung in einem bestimmten Moment vorgeschritten ist, desto grösser ist im allgemeinen das Wärmeleitvermögen des betreffenden Streifens (analog dem bekannten Demonstrationsversuch von Ingenhouss). In Wirklichkeit giebt die abgeschmolzene Strecke ein Maass für das Temperaturleitvermögen $\left(\frac{\text{Wärmeleitvermögen}}{\text{Dichte} \times \text{specif. Wärme}}\right)$, nicht für die Wärmeleitfähigkeit (allerdings nur unter der nicht ganz zutreffenden Annahme, dass beim Anlegen an den erwärmten Kupferblock die Enden aller Streifen momentan seine Temperatur erlangen). Da aber die Reihenfolge für Wärmeleitvermögen und Temperaturleitvermögen nicht dieselbe zu sein braucht, so lässt sich aus der Grösse der Schmelzstrecken nicht auf die Reihenfolge der Wärmeleitfähigkeiten schliessen.

Im späteren zweiten Stadium hingegen tritt der Einfluss der Entfernung von der Wärme zuführenden Quelle immer mehr zurück, und es überwiegt der Einfluss der benachbarten Schichten aufeinander; und zwar ergiebt sich folgendes:

Für die Winkel, welche die Schmelzcurve mit den Trennungslinien bilden, gilt für je zwei aneinander grenzende Legirungen die obige Gleichung:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\operatorname{tg} \varphi_1}{\operatorname{tg} \varphi_2},$$

oder

$$\frac{k_1}{\operatorname{tg} \varphi_1} - \frac{k_2}{\operatorname{tg} \varphi_2} = 0.$$

Werden die einzelnen Streifen immer schmaler, so lässt sich diese Gleichung im Grenzfall schreiben

$$d\left(\frac{k}{\operatorname{tg} \varphi}\right) = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{k}{\operatorname{tg} \varphi} = \text{const.};$$

oder wenn man mit y die Richtung der Trennungslinien, mit x die dazu senkrechte bezeichnet:

$$k \frac{dy}{dx} = \text{const.} \tag{1}$$

Die Gleichung den Isothermalcurve würde also sein:

$$y = \text{const.} \int \frac{dx}{k} + \text{const.},$$

wo k als Function von x zu denken ist. Durch Differentiation von (1) kommt

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -\frac{\text{const.}}{k^2}\frac{dk}{dx}.$$

Die Schmelzcurve hat demnach an derjenigen Stelle, wo die Wärmeleitung ein Minimum bez. Maximum ist, einen *Wendepunkt*, nicht etwa ein Minimum bez. Maximum wie im anfänglichen Zustand. Es möchte zunächst paradox erscheinen, dass hiernach an Stellen, wo die Wärmeleitung grösser ist als in der Umgebung, die Temperatur trotzdem kleiner sein kann, als an der von dem Wärmeeinfluss gleichweit entfernten Stelle einer schlechter leitenden Schicht. Es rührt dies eben von dem Einfluss der benachbarten Schichten aufeinander her.

Umgekehrt kann man nun schliessen: Die Stelle eines Wendepunktes der Schmelzcurve entspricht einem Minimum bez. Maximum der Wärmeleitungsfähigkeit. Bleibt die Krümmung der Schmelzcurve in ihrem ganzen Verlauf gleichsinnig, so nimmt die Wärmeleitung als Function von x ständig ab oder zu.

Im Einklang mit den an den einzelnen Platten ermittelten Wärmeleitungsconstanten zeigte sich nun an den aus allen Legirungen zusammengesetzten Platten folgendes:

Bei der aus den Wismut-Bleilegirungen zusammengesetzten Platte, bei der also die einzelnen Stücke in der Reihenfolge: reines Blei, Nr. 7, Nr. 6, Nr. 5, Nr. 4, Nr. 3, Nr. 2, Nr. 1 reines Wismut aneinander grenzten, schritt die Schmelzcurve an den beiden Seiten, dem Wimut- und besonders dem Bleiende schneller vor als in den am Wismut gelegenen Schichten; bald darauf aber, je mehr sich der zweite Zustand herstellte, änderte die Curve ihre Gestalt, verlor das Minimum und erhielt schliesslich die Form einer vom Blei- nach dem Wismutende stetig fallenden Curve, die aber einen Wendepunkt an derselben Stelle zeigte, wo vorher das Minimum der Schmelzcurve gewesen war. Dieser Wendepunkt ist gerade in der Schicht, die nach den früheren Versuchen die kleinste Wärmeleitfähigkeit hat. Die Photographie (Fig. 4) zeigt die Curve deutlich (die obere Curve ist durch Erwärmen von b her entstanden). Zur besseren Orientirung ist noch eine schematische Zeichnung daneben gesetzt.

In ganz derselben Weise wurden vollkommen analoge Schmelzcurven auf der in entsprechender Weise aus reinem Wismut, den Legirungen von Wismut und Zinn mit steigendem Zinngehalt und reinem Zinn zusammengesetzten Platte erhalten, nur dass hier, wo die Unterschiede in den Wärmeleitungs-

Fig. 4a.

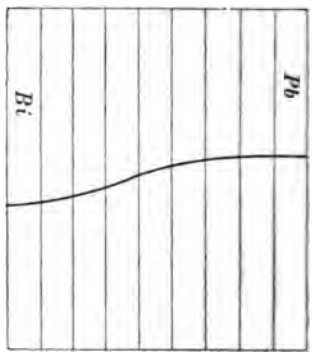


Fig. 4b.

fähigkeiten noch sehr viel erheblicher sind, der wesentliche Verlauf noch sehr viel charakteristischer und deutlicher ist. Kurz nach dem Anlegen der Platte an den warmen Kupferblock erfolgt Schmelzung der Elaidinsänre nur an den beiden

Fig. 5a.

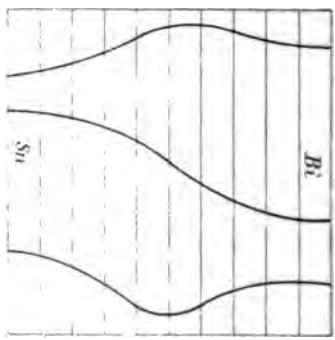


Fig. 5b.

Seiten nach dem reinen Zinn und reinen Wismut. Dann bildet sich eine Schmelzcurve mit tiefem Minimum aus, das etwa in der Mitte etwas nach dem Wismut hin liegt; schliesslich bildet sich eine Schmelzcurve aus, die stetig vom Zinnende zum Wismutende sinkt, aber einen sehr deutlich aus-

gebildeten Wendepunkt hat gerade an der Stelle, auf dem Streifen, auf dem sich im ersten Zustand das Minimum der Curve befindet. Beide Stadien sind auf der beigefügten Photographie (Fig. 5) gut zu sehen (die obere Curve ist durch Erwärmen von *b* her entstanden).

Auf der aus reinem Zink, Zink mit steigendem Zusatz von Zinn, reinem Zinn zusammengesetzten Platte schliesslich ist kein Wendepunkt in der Schmelzcurve vorhanden; die Curve verläuft fast geradlinig mit schwacher Krümmung, die stets gleichsinnig bleibt. Auch im nichtstationären Zustand geht die Schmelzung ganz regelmässig voran, ohne Maximum oder Minimum (Fig. 6).

Fig. 6a.

Fig. 6b.

Die drei Platten bestätigen also qualitativ die oben erhaltenen Resultate vollkommen.

Allerdings ist das Bestehen eines Wendepunktes unter der Bedingung abgeleitet, dass sich die Wärmeleitfähigkeit *k stetig* mit *x* ändert, dass also die einzelnen Streifen nicht, wie hier, endliche Breite haben; jedoch ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass die angegebenen Formeln auch noch anwendbar bleiben, wenn die Breite der einzelnen Streifen, wie es hier der Fall ist, klein ist gegen die Gesamtbreite der Platte und die Länge der einzelnen Streifen.

Zu genauen Messungen ist diese Schmelzcurve wohl in der vorliegenden Gestalt noch nicht geeignet, da die einzelnen Streifen noch zu breit sind. Nimmt man jedoch die einzelnen Streifen noch schmaler und noch mehr Legirungen, so dürfte immerhin ganz gut daran gemessen werden können.

II.

Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Im Hinblick auf das Gesetz von Wiedemann und Franz war die elektrische Leitfähigkeit notwendigerweise an genau demselben Stück zu messen, an dem die Leitfähigkeit für Wärme gemessen war. Wie schon oben erwähnt, wurde nämlich jede Legirung nur in geringer Quantität hergestellt, um möglichste Homogenität zu erzielen; dieser Vorteil wäre wieder aufgehoben, wenn man nun zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wieder besonders neue Legirungen gegossen hätte, oder selbst nur von demselben Guss zwei verschiedene Stücke benutzt hätte, eines zur Messung der thermischen, das andere zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Da nun bei Stücken von so kleinen Dimensionen, wie sie hier zur Verwendung kamen, die üblichen Methoden zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit versagen, wurde ein Verfahren angewandt, dessen Princip genau dasselbe ist, wie dasjenige der Isothermenmethode, nach welcher die Wärmeleitfähigkeiten gemessen wurden.

An Stelle des Wärmestromes wurde ein elektrischer Strom durch die zu untersuchende Platte geschickt, und der Knick der Isopotentiallinien gemessen, der sich an der Trennungslinie der beiden Substanzen genau so herstellt, wie der Knick der Isothermallinien beim Wärmestrom.

Es verhalten sich dann, wie G. Kirchhoff[1]) zuerst bewiesen hat, in vollständiger Analogie zu dem gleichen Fall bei der Wärmeleitung die Leitfähigkeiten für Elektricität wie die Tangenten der Winkel, welche die Linien gleichen Potentiales mit der Trennungslinie bilden. Es sei φ das elektrische Potential, $\varkappa_1$ bez. $\varkappa_2$ das elektrische Leitvermögen der Substanz (1) bez. (2). Im stationären Zustand entspricht dann der Gleichung für die Wärmeleitung

$$k_1 \frac{\partial \tau}{\partial n_1} + k_2 \frac{\partial \tau}{\partial n_2} = 0$$

hier die ganz analoge Gleichung

$$\varkappa_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_1} + \varkappa_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial n_2} = 0. \tag{1}$$

1) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **64.** p. 497. 1845.

An der Trennungslinie selbst besteht bei der Wärmeleitung die Gleichung $\tau_1 = \tau_2$. Hier im Falle der elektrischen ist als Grenzbedingung nicht einzuführen $\varphi_1 = \varphi_2$, sondern $\varphi_1 - \varphi_2 = E$, wo E eine constante Grösse, die sogenannte Contactpotentialdifferenz der beiden sich berührenden Metalle bez. Legirungen ist. Da aber E constant ist längs der ganzen Berührungslinie, so gilt, wenn s die Richtung derselben bedeutet

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial s} = \frac{\partial \varphi_2}{\partial s}. \tag{2}$$

w_1 und w_2 seien die Winkel, welche in einem Punkt der Trennungslinie die Isopotentiallinien auf den beiden Substanzen mit der Trennungslinie bilden. Division von (1) und (2) liefert dann

$$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \frac{\operatorname{tg} w_1}{\operatorname{tg} w_2},$$

kann man also w_1 und w_2 messen, so liefert das Verhältnis ihrer Tangenten das Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten.

Der erste, der die Brechung der elektrischen Strömungslinien, und damit auch der stets auf diesen senkrecht stehenden Linien gleichen Potentials an der Grenze zweier Medien verschiedener elektrischer Leitfähigkeit experimentell nachgewiesen hat, ist G. Quincke[1]) gewesen. Quincke untersuchte in derselben Weise, wie es Kirchhoff auf einer homogenen kreisförmigen Metallplatte gethan hatte, den Verlauf der Aequipotentiallinien auf einer aus zwei am Durchmesser zusammengelöteten Halbkreisen aus Blei und Kupfer bestehenden Platte. Die Zu- bez. Abführungselektrode befanden sich an zwei Punkten der Peripherie der Bleiplatte. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten wurde nicht aus den Brechungswinkeln der Strom- bez. Aequipotentiallinien an der Trennungslinie, sondern aus dem Gesamtverlauf der Aequipotentiallinien berechnet.

Bei vorliegenden Versuchen wurden, wie schon gesagt, die Winkel ω_1 und ω_2 gemessen, die die Aequipotentiallinien mit der Trennungslinie bildeten, und aus dem Verhältnis ihrer Tangenten das Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten berechnet.

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **97.** p. 382. 1856.

Zur genauen Ermittelung der Linien gleichen Potentiales diente ein einfaches Verfahren, dessen sich bereits Kirchhoff und später Quincke bei den angeführten Messungen bedient haben. Man setzt, während die Platte von einem elektrischen Strom durchflossen wird, auf zwei Punkte der Platte je eine metallene Spitze, die mit den Endklemmen eines Galvanometers verbunden sind. Haben die beiden Punkte, in denen die Spitzen die Platte berühren, verschiedenes Potential, so wird durch das Galvanometer ein elektrischer Strom fliessen; es fliesst jedoch kein elektrischer Strom durch das Galvanometer, wenn sich die beiden Spitzen auf Punkten gleichen Potentiales befinden. Lässt man *eine* Spitze fest auf einem Punkt liegen, so kann man auf diese Weise die Linie ermitteln, deren Punkte alle dasselbe Potential haben wie der erste Punkt, indem man mit der zweiten Spitze auf der Platte successive alle Punkte abtastet, bei deren Berührung das Galvanometer keinen Ausschlag zeigt.

Im einzelnen wurde folgendermaassen verfahren: An die beiden kurzen Seiten der schon für die Messung der Wärmeleitung benutzten rechteckigen Platten wurden etwas flach geschlagene ca. 1 mm breite Kupferdrähte angelötet und vermittelst dieser ein starker von vier parallel geschalteten Accumulatoren gelieferter elektrischer Strom geschickt. An die Enden der Galvanometerdrähte waren Nähnadeln angelötet, und nun die eine von diesen auf irgend einen Punkt der Platte gestellt und mit der anderen Nähnadelspitze, wie schon geschildert, die Punkte auf der Platte abgetastet, bei deren Berührung das Galvanometer in Ruhe blieb. An diesen Punkten wurde die Nähnadelspitze ein ganz wenig in die Platte eingedrückt, um eine Marke für die Messung zu haben. Fig. 7 zeigt eine derartig abgesuchte Platte. Zur Erhöhung der Genauigkeit wurden natürlich eine ganze Reihe derartiger

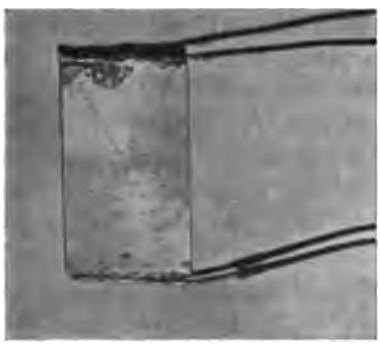


Fig. 7.

Punkte aufgesucht, bis die betreffende Linie gleichen Potentiales vollkommen sicher abgesucht und festgestellt war. Die Stärke des durch die Platte hindurchgeschickten Stromes betrug 1—5 Amp. Als Galvanometer diente ein d'Arsonval'sches mit Gehänge von kleinerem Widerstand; es wurde objective Spiegelablesung an einer ca. 2 m vom Spiegel entfernten Scala angewandt, an der ein Teilstrich die Breite von ca. 10 mm hatte. Die Empfindlichkeit betrug etwa 4.10^{-7} Amp. pro 1 Sct. Vermöge der vorzüglichen Ruhelage des Instrumentes konnte ein Ausschlag von $^1/_{10}$ Sct. noch mit Sicherheit constatirt werden. Die Stärke des durch die Platte zu schickenden Stromes hängt natürlich von dem elektrischen Widerstand und der Empfindlichkeit des Galvanometers ab. Verlangt man z. B., dass ein Abweichen der einen Spitze von dem Punkte gleichen Potentiales der anderen Spitze um 0,1 mm einen Ausschlag von 1 Sct. hervorruft, was ungefähr den experimentellen Anforderungen entspicht, so ergiebt eine leichte Rechnung, dass bei der hier gebrauchten Empfindlichkeit des Galvanometers von 4.10^{-7} Amp. pro Sct. ein Strom von 1 Amp. (ungefähr) durch die Platte fliessen muss, falls diese aus reinem Wismut besteht und von den hier bei diesen Versuchen vorliegenden Dimensionen ist (1 mm Dicke, 20 mm bez. 30 mm Kantenlänge). Der Widerstand im Galvanometer ist dabei zu 10 Ohm angenommen. Ist die Empfindlichkeit des Galvanometers grösser, so kann natürlich der Strom entsprechend kleiner sein.

Fehlerquellen.

Unter diesen sind besonders zwei zu nennen. Zunächst sind etwa vorhandene *Thermoströme* zu eliminiren, die das Resultat unter Umständen sehr fälschen können. Man muss also z. B. jede Berührung der Lötstellen der Nähnadeln vermeiden, oder noch besser, man benützt einfach die zugespitzten Enden der zum Galvanometer führenden Drähte selbst. Ob doch noch ein Rest von Thermoströmen vorhanden ist, lässt sich leicht dadurch ermitteln, dass man den Plattenstrom öffnet, nachdem man einen Punkt gleichen Potentiales gefunden hat. Ist kein Thermostrom mehr vorhanden, so bleibt das Galvanometer in Ruhe, andernfalls erhält man den vom Thermo-

strom herrührenden Ausschlag. Ist ein letzter Rest von Thermostrom nicht mehr zu entfernen, so kann man sich, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, damit begnügen, den allein vom Thermostrom herrührenden Stand des Galvanometers als Nullpunkt anzunehmen. Um auch Joule'sche Wärme zu vermeiden, die leicht zur Entstehung von Temperaturdifferenzen Anlass geben kann, verfährt man am besten so, dass man zunächst die Spitzen auf zwei beliebige Punkte der Platte stellt, während noch kein Strom durch sie hindurchgeht, und nun ganz kurz den Strom schliesst, nur um zu sehen, ob und nach welcher Richtung ein Strom durch das Galvanometer geht, dann den Plattenstrom wieder öffnet, die eine Spitze etwas weiter setzt, und wie eben verfährt und dies wiederholt, bis man den Punkt gleichen Potentiales gefunden hat.

Eine zweite Fehlerquelle liegt in dem *Einfluss des Randes* auf die Gestalt der Aequipotentiallinien, der sich übrigens in gleicher Weise auch bei der Bestimmung der Wärmeleitung nach der Isothermenmethode geltend macht. Die allgemeine Gleichung, die für das elektrische Potential an Trennungslinien gilt.

$$\varkappa_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_1} + \varkappa_2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_2} = 0$$

wird hier am Rande, wo $\varkappa_2$ die elektrische Leitfähigkeit der Luft, gleich Null zu setzen ist:

$$\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial n} = 0,$$

d. h. die Aequipotentiallinie steht am Rande senkrecht zu ihm. Die Aequipotentiallinien werden also von einem Punkt der Diagonale, wo sie unter irgend einem Winkel mit ihr ausgehen, allmählich umbiegen, bis sie senkrecht zum Rande endigen.

Dieses Umbiegen ist bei den Isothermen im Fall der Wärmeleitung direct an den Schmelzcurven zu sehen, aber abgeschwächt, da auch Wärmeabgabe nach aussen besteht. Bei den elektrischen Aequipotentiallinien ergiebt es sich beim Abtasten derselben. Die stärksten Abweichungen der Aequipotentiallinien von geraden Linien werden sich offenbar ergeben, wenn der Unterschied in den elektrischen Leitfähigkeiten der beiden Substanzen sehr gross ist, sodass auf dem schlechter

leitenden Material die Linien gleichen Potentiales an der Diagonale nur einen kleinen Winkel mit ihr bilden.

Es ist also zur Winkelmessung genau festzustellen, bis wie weit von dem Diagonalpunkt ab die Aequipotentiallinien als geradlinig betrachtet werden können; nur bis dahin dürfen sie offenbar zur Winkelmessung benützt werden. Es ist noch ein Umstand zu erwähnen, den man auch beim analogen Fall der Wärmeleitung leicht bemerkt. Auf der schlechter leitenden Plattenhälfte ist der senkrechte Abstand zweier Aequipotentiallinien, die einer gewissen Potentialdifferenz entsprechen, kleiner als der entsprechende Abstand der analogen Linien auf der anderen Plattenhälfte (die Abstände verhalten sich wie die sinus der Neigungswinkel zur Diagonale). Infolge dessen ist, wie sofort ersichtlich, bei gleicher Empfindlichkeit des Galvanometers die Genauigkeit der Abtastung der Linien gleichen Potentiales entsprechend verschieden, was sich sehr bemerkbar macht, wenn der Unterschied der beiden Leitfähigkeiten sehr gross ist.

Die Messung der Winkel, die die Aequipotentiallinien mit der Trennungslinie machen, geschah in derselben Weise, wie bei der entsprechenden Messung bei der Wärmeleitung, mit den Teilkreisen des Kohlrausch'schen Sinuselektrometers und übergespanntem dünnen Faden. Die Platte wurde wieder auf die Mitte des drehbaren Kreises gelegt, der eine Punkt der Trennungsdiagonale in den Mittelpunkt der Scheibe gebracht, erst die Diagonale unter den Faden gebracht, und dann der Kreis mit der Platte gedreht, bis nun der erste Punkt der Diagonale und der gefundene Punkt gleichen Potentiales gleichzeitig unter dem feststehenden Faden standen. Die Genauigkeit war nicht unbeträchtlich, da sich die Punkte gleichen Potentiales mit grosser Sicherheit feststellen liessen. Wie bei der Wärmeleitungsmessung hängt natürlich auch hier die Genauigkeit von der Grösse der zu messenden Winkel ab. Ist das Verhältnis der Leitfähigkeiten sehr gross, so wird der eine zu messende Winkel nahe an 90° kommen, sodass ein kleiner Beobachtungsfehler beim Ablesen des Winkels einen grossen Fehler im Resultat giebt. Bei mittleren Winkelgrössen, um 45° herum, konnte etwa auf $^1/_4{}^\circ$ abgelesen werden, was also eine Genauigkeit von etwa 2 Proc. giebt. Es wurden natürlich stets eine grössere Anzahl von Beobachtungen ge-

macht zur Erhöhung der Genauigkeit. Als Beispiel seien die Winkelmessungen an einer beliebig herausgegriffenen Platte mit den sich daraus ergebenden Werten des Verhältnisses der Leitfähigkeiten angeführt. Die einzelnen durch Striche getrennten Abteilungen entsprechen den Messungen an verschiedenen Stellen der Platte, α und β sind die gemessenen Winkel, $\varkappa_1/\varkappa_2$ das daraus berechnete Verhältnis der Leitfähigkeiten:

α	β	$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$	α	β	$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$
62° 30′	52° 30′	1,531	62° 0′	50° 30′	1,551
63 45	52 15	1,570	61 15	50 0	1,538
63 30	52 0	1,563	61 30	49 0	1,602
63 45	52 0	1,585	61 30	49 30	1,573
63 30	52 0	1,563	61 30	49 30	1,573
62° 15′	51° 0′	1,532	61° 30′	48° 30′	1,628
62 0	50 30	1,551	61 30	49 0	1,602
62 30	50 45	1,567	60 30	49 0	1,537
62 30	50 30	1,583	61 30	49 0	1,602
62 15	50 45	1,553	61 30	49 0	1,602
62° 0′	51° 0′	1,523		Mittel	1,568
62 30	51 0	1,556			
62 45	51 0	1,572			
62 45	51 15	1,558			
63 0	51 0	1,589			

Wie man sieht, ist die Genauigkeit recht gut, wenn man natürlich auch nicht entfernt die Genauigkeit erlangt, die man erhalten kann, wenn die Substanzen in Form dünner Drähte zur Verfügung stehen. Ein Vorteil der Methode besteht darin, dass man nur sehr wenig Substanz braucht. Um zu sehen, wie weit man darin wohl gehen kann, wurde eine Platte aus rechtwinklig dreieckigen Stücken von Kupfer und Zink hergestellt von der Dicke 1,5 mm und den Kathetenlängen 8 mm und 12 mm. Das Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten konnte hier noch ganz bequem gemessen werden. Unzweifelhaft kann man in den Dimensionen noch weiter heruntergehen; auf jeden Fall kann man ja die Dicke noch geringer nehmen. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass man das Verhältnis der Leitfähigkeiten an einer ganz bestimmten Stelle der Platte erhält und dadurch etwaige Inhomogenitäten der Platte erkennen

kann. In der That zeigten sich bei einigen wenigen der untersuchten Platten Abweichungen der an verschiedenen Stellen der Platte gemessenen relativen Leitfähigkeiten untereinander, die wohl nur auf Ungleichmässigkeiten beim Guss zurückzuführen sind. Darin, dass man nur die relativen Leitfähigkeiten bei dieser Methode erhält, ist wohl kein Nachteil zu erblicken; muss man doch bei jeder Widerstandsbestimmung bereits bekannte Widerstände zur Verfügung haben.

Messungen.

Wie bei der Messung der Wärmeleitfähigkeiten wurden auch hier wieder nur die relativen elektrischen Leitvermögen der Legirungen gegen diejenigen der reinen Metalle bestimmt. Für die elektrischen specifischen Leitfähigkeiten wurden folgende Zahlen angenommen:

Metall	Spec. elektr. Leitf. (el.-magn. C.G.S.)
Wismut	$0{,}830 \cdot 10^{-5}$
Zinn	$8{,}57 \cdot 10^{-5}$
Zink	$16{,}4 \cdot 10^{-5}$
Blei	$4{,}76 \cdot 10^{-5}$

Auch hier wurden, wie bei der Wärmeleitung, um eine Bürgschaft für die Reinheit der Substanzen und die Zulässigkeit der Verwendung der eben genannten Zahlen zu haben, die relativen elektrischen Leitfähigkeiten nach der eben geschilderten Methode für einige der vier Metalle gemessen, wobei sich ergab:

	Gefunden	Berechnet
$k_{Pb} : k_{Bi}$	5,98	5,74
$k_{Zn} : k_{Sn}$	1,83	1,91

Es schien hierdurch die Anwendung obiger Zahlen für die elektrische Leitfähigkeit der reinen Metalle hinreichend gerechtfertigt. Die Abweichung hat namentlich bei $\varkappa_{Pb} : \varkappa^{Bi}$

nicht viel zu sagen, da hier der eine zu messende Winkel sehr gross war, also die Genauigkeit entsprechend nur gering.

Die Versuche bei den Legirungen hatten nun folgende Ergebnisse:

Erste Versuchsreihe.

Wismut mit Blei legirt, verglichen mit reinem Blei.

Nr.	Vol.-Proc. Pb	Vol.-Proc. Bi	$\varkappa / \varkappa'$	$\varkappa' \cdot 10^5$ gef.	$\bar{\varkappa} \cdot 10^5$ ber.
0	0	100	5,98	0,796	0,830
1	0,43	99,57	6,21	0,766	0,817
2	1,53	98,47	7,78	0,612	0,890
3	3,53	96,47	9,25	0,514	0,970
4	8,35	91,65	6,26	0,760	1,158
5	42,30	57,70	2,60	1,58	2,492
6	74,77	25,23	1,60	2,92	3,768
7	94,41	5,59	1,11	4,29	4,54
		[0			4,76]

$\varkappa / \varkappa'$ ist in dieser Tabelle das gefundene Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten von reinem Blei und der betreffenden Legirung, $\varkappa'$ das aus diesem und der angenommenen Zahl für das elektrische Leitvermögen von reinem Blei berechnete Leitvermögen der Legirung, $\bar{\varkappa}$ die aus der Mischungsregel berechnete Leitfähigkeit.

Die elektrische Leitfähigkeit der Wismut-Bleilegirungen bleibt also stets unterhalb der nach der Mischungsregel berechneten, für die Legirungen mit geringem Bleigehalt ist sie sogar geringer als diejenige des reinen Wismuts. Dies Ergebnis stimmt vollständig mit den von Matthiessen[1]) für die elektrische Leitfähigkeit von Wismut-Bleilegirungen erhaltenen Werten qualitativ überein.

Da bei diesen Versuchen, namentlich bei den besonders interessanten Legirungen 1—4, das Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten sehr gross war, mithin die Genauigkeit der

1) A. Matthiessen, Pogg. Ann. 110. p. 190. 1860.

Messung gering, so wurden, wie schon bei den Wärmeleitungsmessungen, die elektrischen Leitfähigkeiten einiger wenig Blei enthaltenden Wismut-Bleilegirungen verglichen mit derjenigen von reinem Wismut, sodass das gemessene Leitungsverhältnis kleiner, und damit die Genauigkeit grösser wurde:

Zweite Versuchsreihe.

Wismut mit Blei legirt, verglichen mit reinem Wismut.

Nr.	Vol.-Proc. Bi	Vol.-Proc. Pb	$\frac{\varkappa}{\varkappa'}$	$\varkappa' \cdot 10^5_{\text{g. f.}}$	$\varkappa' \cdot 10^5_{\text{ber.}}$
1	99,24	0,76	1,077	0,771	0,860
2	98,44	1,56	1,75	0,468	0,890
3	97,31	2,69	1,87	0,444	0,936
4	91,71	8,29	1,18	0,703	1,158

Die Resultate entsprechen denen der ersten Versuchsreihe.

In Fig. 8 sind neben den hier gefundenen Werten auch die von Matthiessen erhaltenen Zahlen (durch Kreise bezeichnet) mit aufgenommen, unter der Annahme, dass die

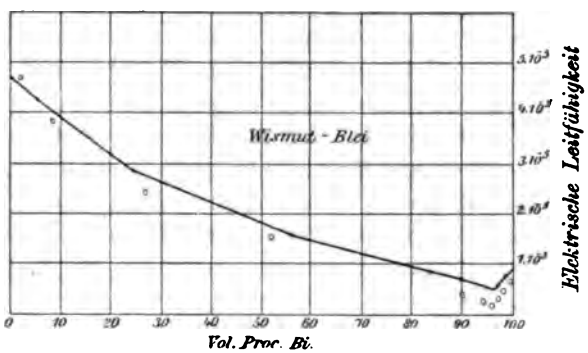


Fig. 8.

Leitfähigkeiten des reinen Wismuts beide Male dieselben sind. Wie man sieht, sind die von Matthiessen gefundenen Leitfähigkeiten noch kleiner als die von mir gefundenen. Den Grund der Abweichungen vermag ich nicht anzugeben.

Dritte Versuchsreihe.

Wismut mit Zinn legirt, verglichen zum Teil (Nr. 1—5) mit reinem Wismut, zum Teil mit reinem Blei (Nr. 6—8).

Nr.	Vol.-Proc. Bi	Vol.-Proc. Sn	$\frac{x_{Bi}}{x'}$	$x' \cdot 10^5_{gef.}$	$\bar{x} \cdot 10^5_{ber.}$
0	100	0			0,830
1	99,54	0,46	1,395	0,595	0,866
2	99,05	0,95	1,64	0,506	0,904
3	97,13	2,87	1,84	0.448	1,044
4	90,26	9,74	1,70	0,488	1,584
5	76,13	23,87	0,595	1,394	2,678
			$\frac{x_{Pb}}{x'}$		
6	49,90	50,10	1,78	2,675	4,708
7	24,93	75,07	0,909	5,331	6,640
8	4,27	95,73	0,699	7,58	8,239
	0	100			8,57

Es ergiebt sich demnach (vgl. Fig. 9) bei den Wismut-Zinnlegirungen eine ganz ähnliche Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Procentgehalt, wie bei den Wismut-Bleilegirungen, dass nämlich kleine Zusätze von Zinn die elektrische Leitfähigkeit des Wismuts stark unter diejenige des reinen Wismuts herabdrücken. Qualitativ stimmt dieses Ergebnis mit den Untersuchungen von Matthiessen überein. In die graphische Darstellung (Fig. 9) sind die von Matthiessen (durch Kreise), von Righi[1]) (durch Kreuze), von v. Ettingshausen und Nernst (durch Dreiecke bezeichnet) gefundenen Leitfähigkeiten mit aufgenommen. Die Werte von Matthiessen und Righi sind kleiner als die hier gefundenen, während sich letztere besser an diejenigen von v. Ettingshausen und Nernst anschliessen.

Für reines Wismut ist hierbei wieder überall der gleiche Wert angenommen, und auf die hierzu relativen sind die übrigen umgerechnet. Die Messungen von Wiedemann und Franz sind durch grosse Kreise gekennzeichnet; von den von Matthiessen erhaltenen Zahlen sind nur einige mitgeteilt.

1) A. Righi, Journ. de Phys. (2) 3. p. 355. 1884.

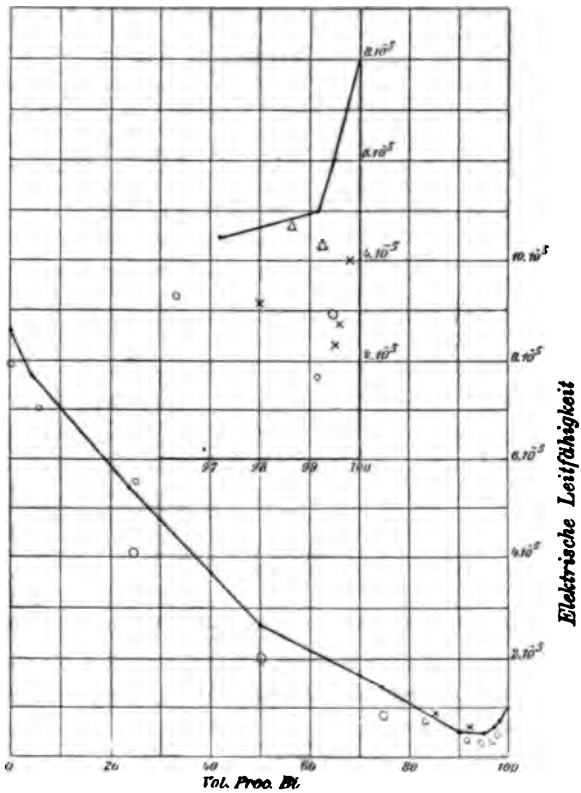


Fig. 9.

Vierte Versuchsreihe.
Zink mit Zinn legirt, verglichen mit reinem Zinn.

Nr.	Vol.-Proc. Zn	Vol.-Proc. Sn	$\frac{x_{Sn}}{x'}$	$x' \cdot 10^5$ ges.	$\bar{x} \cdot 10^5$ ber.
0	0	100			8,57
1	8,93	91,07	0,926	9,28	9,27
2	12,78	87,22	0,901	9,59	9,57
3	23,34	76,66	0,850	10,09	10,29
4	36,95	63,05	0,77	11,10	11,29
5	53,83	46,17	0,694	12,35	12,54
6	70,19	29,81	0,645	13,28	13,74
	100	0	0,547	15,2	16,4

Bei den Zink-Zinnlegirungen stimmt also die beobachtete Leitfähigkeit für Elektricität überein mit der aus der Mischungs-

regel berechneten, wie Matthiessen bereits gefunden hat (vgl. Fig. 10).

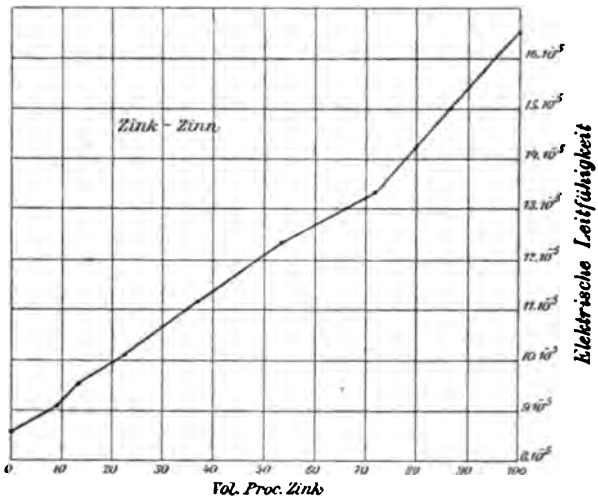


Fig. 10.

Vergleichung der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit.

Die Vergleichung der Wärmeleitfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit der untersuchten Legirungen ergiebt sofort, dass

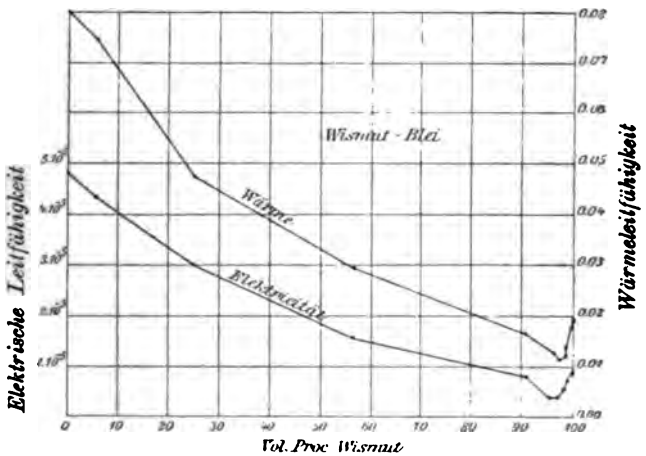


Fig. 11.

bei beiden die gleiche Abhängigkeit von der Zusammensetzung besteht. Bei den Wismut-Zinnlegirungen ist bei den Legirungen

mit geringem Gehalt an Blei bez. Zinn sowohl die thermische wie die elektrische Leitfähigkeit kleiner als für reines Wismut. Bei weiterem Zusatz von Blei bez. Zinn nehmen dann beide Leitfähigkeiten wieder zu bis zu den Leitfähigkeiten des reinen Bleis bez. reinen Zinns. Die wirkliche Leitfähigkeit ist sowohl

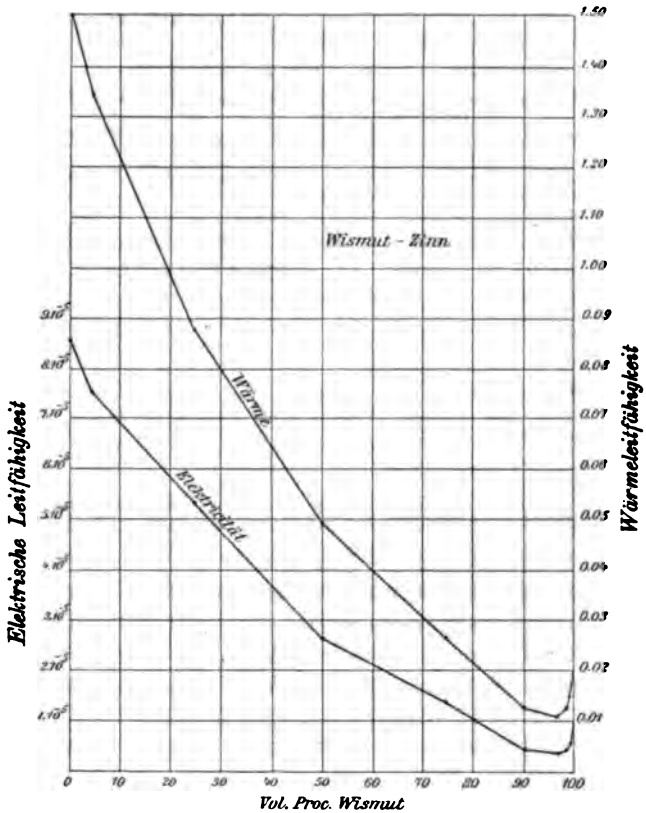


Fig. 12.

für Wärme als für Elektricität stets kleiner als die nach der Mischungsregel berechnete.

Bei den Zink-Zinnlegirungen hingegen ist die Leitfähigkeit sowohl für Wärme als für Elektricität annähernd gleich der aus der Mischungsregel berechneten.

In den graphischen Darstellungen (Fig. 11, 12, 13), welche beide Leitfähigkeiten gleichzeitig enthalten, ist der analoge Gang beider sofort zu übersehen.

Im Hinblick auf das Gesetz von Wiedemann und Franz ist der Quotient $k/\varkappa$ der beiden Leitfähigkeiten von besonderem Interesse. Diese Quotienten sind in den drei folgenden Tabellen

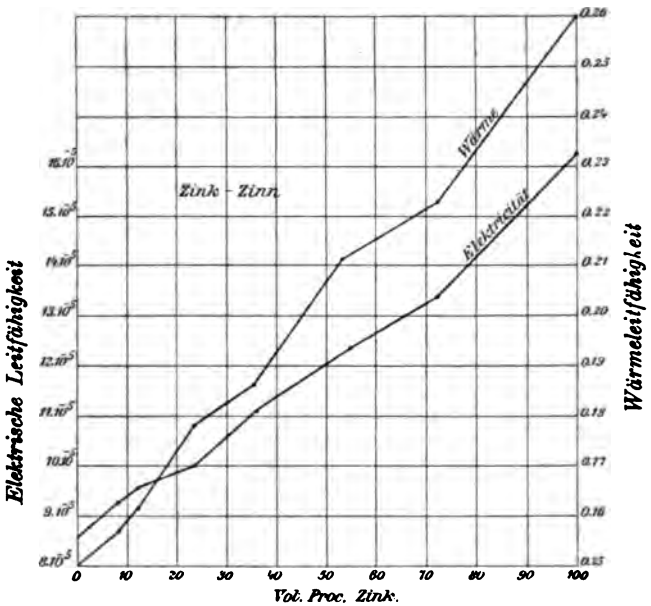


Fig. 13.

für alle untersuchten Legirungen zusammengestellt unter Hinzufügung der von Jaeger und Diesselhorst gefundenen Werte von $k/\varkappa$ für die reinen Metalle. Auch die Werte von k und $\varkappa$ einzeln sind noch einmal in die Tabelle aufgenommen.

1. Wismut-Bleilegirungen.

Vol.-Proc. Bi	k	$k \cdot 10^5$	$\frac{k}{\varkappa} \cdot 10^{-1}$
100	0,019	0,830	230
99,57	0,0188	0,766	245
99,24	0,0173	0,771	224
98,47	0,0129	0,612	212
98,44	0,0119	0,468	256
97,31	0,0117	0,444	263
96,47	0,0129	0,514	251
91,71	0,0166	0,703	236
91,65	0,0183	0,760	240
57,70	0,0291	1,58	184
25,23	0,0468	2,92	160
5,59	0,0741	4,29	173
0	0,08	4,74	170

Im grossen und ganzen bleibt demnach bei den Wismut-Bleilegirungen das Gesetz von Wiedemann und Franz gültig, soweit dies bei der extremen Stellung möglich ist, die das reine Wismut zu dem Gesetz einnimmt. Bei den Legirungen mit geringem Bleigehalt scheint $k/\varkappa$ etwas grösser zu sein als bei reinem Wismut.

2. Wismut-Zinnlegirungen.

Vol.-Proc. Bi	k	$\varkappa \cdot 10^5$	$\frac{k}{\varkappa} \cdot 10^{-1}$
100	0,0190	0,830	230
99,54	0,0140	0,595	235
99,05	0,0126	0,506	248
97,18	0,0110	0,448	245
90,26	0,0126	0,488	258
76,13	0,0279	1,394	200
49,90	0,050	2,675	187
24,90	0,088	5,331	165
4,27	0,184	7,58	177
0	0,150	8,57	175

Auch für die Wismut-Zinnlegirungen gilt demnach das Gesetz von Wiedemann und Franz, so weit es für reines Wismut gilt. Für die Legirungen mit wenig Zinn scheint $k/\varkappa$ etwas grösser zu sein als für reines Wismut.

3. Zink-Zinnlegirungen.

Vol.-Proc. Zn	k	$\varkappa \cdot 10^5$	$\frac{k}{\varkappa} \cdot 10^{-1}$
100	0,25	16,2	160
70,19	0,224	13,28	168
53,83	0,213	12,35	172
36,95	0,186	11,10	168
23,34	0,178	10,09	176
12,78	0,162	9,59	169
8,93	0,157	9,28	169
0	0,150	8,57	175

Bei den Zink-Zinnlegirungen ist also das Gesetz von Wiedemann und Franz vollständig erfüllt.

Die Thatsache, dass bei den Legirungen von Wismut mit Blei und Wismut mit Zinn $k/\varkappa$ bei den Legirungen mit verhältnismässig hohem, specifischem, elektrischem Widerstand grösser ist als bei den reinen Metallen, stimmt mit den sonstigen Erfahrungen an Legirungen überein. Nur bei Mischungen von Kupfer mit wenig Arsen und Kupfer mit wenig Phosphor ist nach Rietzsch (l. c.) $k/\varkappa$ kleiner als für reines Kupfer.

Resultate.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

1. Die Legirungen von Wismut und Blei, sowie von Wismut und Zinn haben die gleiche Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis sowohl in Bezug auf die thermische als die elektrische Leitfähigkeit, indem beide Leitfähigkeiten bei kleinen Zusätzen von Blei bez. Zinn schnell unter diejenige des reinen Wismuts herabsinken, bei weiterem Zusatz von Blei bez. Zinn langsam zu derjenigen des reinen Bleis bez. Zinns ansteigen. Das thatsächliche Leitvermögen ist für die Wärme ebenso wie für Elektricität stets kleiner als das nach der Mischungsregel berechnete.

Das Gesetz von Wiedemann und Franz gilt für diese Legirungen, soweit als es für reines Wismut gilt.

2. Bei den Legirungen von Zink und Zinn ist die Leitfähigkeit für Wärme ebenso wie für Elektricität annähernd so, wie sie sich nach der Mischungsregel (auf das Volumen bezogen) berechnet.

3. Die Versuche machen es wahrscheinlich, dass sich, wie für die elektrische Leitfähigkeit, alle Metalle auch in Bezug auf die Wärmeleitfähigkeit in zwei Gruppen,

Gruppe I: Zink, Zinn, Blei, Cadmium,
„ II: alle übrigen Metalle

teilen, derart, dass die Legirungen von Metallen der Gruppe I untereinander die Wärme im Verhältnis ihrer Volumina leiten, dass aber Legirungen aus Metallen der Gruppe II untereinander oder aus Gruppe I und Gruppe II die Wärme nicht im Verhältnis ihrer Volumina leiten, sondern stets schlechter. Durch die schon erwähnten Versuche von Calvert und

Johnson gewinnt dieser Satz an Wahrscheinlichkeit. Es ist aber natürlich nicht mit Bestimmtheit auszusprechen, solange nicht *alle* denkbaren Legirungen aller Metalle auf ihre Wärmeleitfähigkeit hin untersucht sind.

Zum Schlusse sei mir gestattet, Hrn. Professor Richarz meinen herzlichen Dank auszusprechen für das freundliche Interesse, das er der vorliegenden Arbeit stets entgegengebracht hat.

Hrn. cand. Seddig bin ich für vielfache Hülfe bei Anfertigung der Photographien zu Dank verpflichtet.

Marburg, Juni 1902.

(Eingegangen 25. Juli 1902.)

4. *Zur Construction von Teslatransformatoren. Schwingungsdauer und Selbstinduction von Drahtspulen; von P. Drude.*

(Fortsetzung von p. 293.)

II. Selbstinduction von Drahtspulen.

Für constante Ströme haben Maxwell, Lord Rayleigh, H. Weber und J. Stefan Formeln für die Selbstinduction von Spulen berechnet. Für schnelle Stromoscillationen muss die Selbstinduction kleiner werden. Anstatt dies zu berechnen, bin ich experimentell verfahren.

16. *Die Messmethode* bestand darin, dass die Drahtspulen mit ihren Enden angelegt wurden an die Platten eines Condensators K von unveränderlicher Capacität und nun dies System von dem oben p. 294 beschriebenen Erreger inductiv erregt wurde. Die Distanz d der Platten des Erregercondensators wurde mikrometrisch so lange verstellt, bis dass eine an eine Platte des Condensators K angelegte Vacuumröhre maximal leuchtete. Diese Stellung d entspricht der Resonanz zwischen Erreger und Empfänger. Da wiederum (wie früher) die magnetische Koppelung zwischen Erreger und Empfänger sehr klein gewählt wurde, so war die Resonanz ausserordentlich scharf (d konnte auf $^1/_{50}$ mm abgelesen werden, die Messgenauigkeit war $^1/_3$ Proc.) und nur wenn d sehr nahe an der Resonanzlage lag, leuchtete die Röhre überhaupt auf. — Aus d ergab sich dann nach der früher beschriebenen Aichmethode die Wellenlänge λ der Schwingung.

Da nun ist:

$$\lambda = 2\pi\sqrt{LC}, \tag{24}$$

falls L Selbstinduction, C Capacität (nach elektrostatischem Maass) des Empfängers bedeutet, so ergiebt sich aus λ und C

die Selbstinduction L. Die Capacität C kann nach der oben p. 299 Anm. 2 citirten Formel berechnet werden.[1])

Der Condensator K bestand aus zwei Messingkreisplatten[2]) von 99,2 mm Durchmesser, zwischen die drei kleine Ebonitplättchen (Quadrate von 3 mm Seitenlänge) gelegt wurden, deren Dicken betrugen:

1,013 1,020 1,023 Mittel 1,019 mm.

In einem zweiten Falle betrugen die Dicken

0,520 0,532 0,538 Mittel 0,538 mm.

Die Capacität berechnet sich[3]) (die Dicke der Condensatorplatten war 1,5 mm) nach der citirten Formel im ersten Falle zu:

$$C = 63{,}4,$$

im zweiten Falle zu

$$C = 119{,}5.$$

Zur Berechnung von C kann man auch experimentell vorgehen, indem C_1 mit einem einfachen Drahtkreise bez. Drahtrechteck geschlossen und λ bestimmt wird. Da man die Selbstinduction L von Kreis und Rechteck sicher berechnen kann, so ergiebt sich dann[4]) aus λ die Capacität C.

---

1) Bei schnellen Schwingungen ist die Capacität eines Plattencondensators wegen des Zusammendrängens der elektrischen Kraftlinien nach dem Rande zu etwas kleiner, als bei statischen Ladungen. Indess ist diese Correction hier zu vernachlässigen; vgl. E. Cohn u. F. Heerwagen, Wied. Ann. 43. p. 362. 1891.

2) In der Mitte waren zwei Löcher von 5 mm Durchmesser ausgestochen. Die dadurch bewirkte Capacitätsverminderung ist in der Rechnung berücksichtigt. Eine der Condensatorplatten war durch eine durch ihr Centralloch gehende Schraube an einem Ebonitcylinder von 2 cm Durchmesser festgeschraubt, sodass der Condensator sowohl in horizontaler, als in verticaler Lage benutzt werden konnte. In letzterem Falle wurde die zweite Condensatorplatte durch drei kleine Ebonitklammern gehalten.

3) Die Vergrösserung der Capacität durch die Dielektricitätsconstante (2,79) der Ebonitplättchen ist dabei mit berücksichtigt.

4) Die Formel (24) ist nicht direct benutzt, sondern unter Rücksicht auf die weiter unten genannte Correction.

Dieser so gefundene Wert von C war (vgl. weiter unten in § 10) im ersten Falle

$$C = 63{,}1,$$

im zweiten Falle[1])

$$C = 119{,}1,$$

d. h. im ersten Falle um $^2/_3$ Proc., im zweiten Falle um $^1/_3$ Proc. kleiner, als der berechnete Wert C. Nun musste C deshalb etwas kleiner, als nach der Rechnung, ausfallen, weil die Platten nicht polirt waren, sondern kleine Kratzen enthielten, die schon 1 Proc. Einfluss haben können, wenn sie nur 0,01 mm tief sind.

In der That ergab sich nach dieser Methode nach Politur der Messingplatten $C = 63{,}5$ bei 1,019 mm Plattenabstand, d. h. ein bis auf $^1/_6$ Proc. übereinstimmender Wert mit dem theoretischen.

Bei Benutzung der Formel (24) ist zu berücksichtigen, dass sie streng nur gilt, wenn die Stromstärke im ganzen Schliessungskreise constant ist, was nur anzunehmen statthaft ist, wenn die Wellenlänge λ sehr gross gegen die Drahtlänge l des Schliessungskreises ist. Streng ist[2]) λ zu berechnen aus der Formel:

$$\pi \frac{l}{\lambda} \operatorname{tg} \frac{\pi l}{\lambda} = \frac{l^2}{4 L C}. \tag{25}$$

Wenn der Wert der rechten Seite dieser Gleichung klein ist (gleich α^2), so wird $\pi l/\lambda$ näherungsweise gleich α sein. Wir können also setzen

$$\pi \frac{l}{\lambda} = \alpha(1 - \delta).$$

Da

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \varepsilon + \tfrac{1}{3}\varepsilon^3,$$

falls ε klein gegen 1 ist, so ergiebt sich aus (25):

---

1) Der Condensator war durch eine 2 mm dicke Kreisleitung der Länge $l = 54{,}7$ cm geschlossen. Es ergab sich $^1/_2 \lambda = 766$ cm. Der Condensator ist zu anderen Versuchen mit dieser geringeren Plattendistanz nicht benutzt worden.

2) Vergl. G. Kirchhoff, Ges. Abhandl. p. 131, 154, 182; P. Drude, Phys. d. Aethers p. 383, Formel (63).

$$\alpha^2(1-\delta)^2\left(1+\tfrac{1}{3}\alpha^2\right) = \alpha^2 = \frac{l^2}{4LC},$$

d. h.

$$\delta = \tfrac{1}{6}\alpha^2,$$

$$\pi\frac{l}{\lambda} = \frac{l}{2\sqrt{LC}}\left(1-\tfrac{1}{6}\alpha^2\right).$$

Es wird also schliesslich

$$\frac{\lambda}{2} = \pi\sqrt{LC}\left(1+\frac{l^2}{24LC}\right), \tag{26}$$

oder

$$\frac{\lambda}{2} = \pi\sqrt{LC} + \frac{\pi l^2}{24\sqrt{LC}} \tag{26'}$$

Diese Gleichung dient zur Berechnung von λ aus L und C. Will man umgekehrt LC aus λ berechnen, so folgt

$$\sqrt{LC} = \frac{\lambda}{2\pi}\left(1-\frac{\pi^2 l^2}{6\lambda^2}\right), \tag{27}$$

oder

$$L = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 C} - \frac{l^2}{12C}. \tag{27'}$$

17. *Einfache Kreise* wurden hergestellt aus Kupferdraht der Dicke $2\varrho = 1,\ 2,\ 3$ mm und der Länge $l = 80{,}8;\ 54{,}7$. Der Condensator K wurde mit der Plattendistanz $d = 1{,}019$ mm benutzt. Die Drahtkreise wurden federnd gegen die Condensatorplatten gelegt und an einer Stelle isolirend gestützt. Es ergab sich, dass die Anlegestelle der Kreise an den Condensator K (ob am Rand oder dicht an der Mitte) auf λ gar keinen Einfluss hatte. Folgende Tabelle enthält die Resultate. r ist der Radius der Kreise; aus λ und der nach der Formel

$$L = 2l(\text{lognat}\,8r/\varrho - 2) \tag{28}$$

berechneten Selbstinduction ist die Capacität C gemäss (27) berechnet worden:

Condensatorplatten nicht polirt.

l cm	$2r$ cm	2ϱ mm	L cm	$\frac{1}{2}\lambda$ cm	C cm
80,8	25,9	1	908	755	62,9
80,8	25,9	3	731	677	62,7
54,7	17,5	1	572	599	63,2
54,7	17,5	2	498	559	63,1
54,7	17,5	3	454	536	63,5

Als Mittel folgt daher

$$C = 63{,}1.$$

Die Drähte waren ziemlich genau kreisförmig gebogen. Es kommt darauf übrigens gar nicht genau an, denn wenn ein Kreisdraht der Länge $l = 54{,}7$ cm zu einer Ellipse mit dem Axenverhältnis 3 : 4 gebogen wurde, so verkleinerte sich dadurch $^1/_2\lambda$ erst um $^1/_{10}$ Proc. Dagegen kommt es sehr genau (auf 1 mm) auf die Drahtlänge l an.

Der Condensator wurde auch durch zwei kürzere Kreisdrähte der $l = 25$ cm Länge geschlossen. Benutzt man den Capacitätswert $C = 63{,}1$, so ergiebt sich aus (27) die Selbstinduction L in folgender Weise ($L_{\text{beob.}}$):

l cm	$2r$ cm	2ϱ mm	$^1/_2\lambda$ cm	L beob.	L ber.
25,0	8,1	1	374	224	223
25,0	8,1	2	342	187,5	188

Der beobachtete und der berechnete Wert von L sind also innerhalb $^1/_2$ Proc. identisch, d. h. die Drähte waren noch nicht so dick im Vergleich zu $2r$, dass auf die ungleichmässige Verteilung des Stromes auf der Oberfläche des Drahtes Rücksicht zu nehmen ist. Die Formel (28) setzt voraus, dass der Strom gleichmässig dicht rings um die Drahtaxe herum allein auf der Oberfläche des Drahtes fliesst.[1])

Wenn der Schliessungsdraht nicht allseitig von Luft umgeben ist, sondern auf einen isolirenden Kern von grösserer Dielektricitätsconstante gewickelt ist, so ändert sich dadurch die Selbstinduction L nicht. Trotzdem kann die Periode des

1) Ein schnell wechselnder Strom verteilt sich stets so, dass seine Selbstinduction ein Minimum ist; vgl. J. Stefan, Wied. Ann. **41.** p. 400. 1890. Die Selbstinduction für dickere Kreisdrähte, bei denen ϱ/r gegen 1 nicht zu vernachlässigen ist, ist von Minchin, Electrician **32.** p. 168. 1893 (vgl. auch G. Wiedemann, Lehre von der Elektricität, 2. Aufl., 4. p. 85. 1898) berechnet worden. Sie muss etwas kleiner sein, als nach Formel (28). — Die Krümmung des Drahtes bewirkt noch keine merkliche Abweichung von der Formel, vgl. M. Wien, Wied. Ann. **53.** p. 935. 1894.

mit dem Condensator verbundenen Schliessungsdrahtes etwas grösser werden, wenn die Dielektricitätsconstante des Kernes sehr gross ist. So ergab ein 1 mm dicker Kupferdraht, der auf einem 15,4 cm weiten Becherglas mit Siegellack an zwei Stellen angekittet war, $^1/_2\lambda = 575$ cm. Wurde destillirtes Wasser in das Becherglas gegossen, so vergrösserte sich $^1/_2\lambda$ auf 585 cm, dagegen ergab eine Alkoholfüllung keine merkliche Vergrösserung von $^1/_2\lambda$, und auch keine Schwächung der Schwingungen. Die Vergrösserung von $^1/_2\lambda$ durch die grössere Dielektricitätsconstante des Kernes ist also nur sehr gering und das ist auch aus folgendem Grunde verständlich: Wenn die Länge l des Schliessungsdrahtes klein ist gegen die Wellenlänge λ, so ist die Stromstärke im Schliessungsdrahte annähernd constant, sie nimmt nur ganz wenig ab nach den Enden des Schliessungsdrahtes zu. Diese Abnahme der Stromstärke ist begleitet von einer elektrischen Ladung der Drahtoberfläche, d. h. einer Entsendung elektrischer Kraftlinien. Dadurch wächst die Capacität des ganzen Systems, und daher muss λ etwas grösser als $2\pi\sqrt{LC}$ sein, wie auch Formel (26) lehrt. Wenn diese elektrischen Kraftlinien des Schliessungskreises anstatt in Luft in einem Medium grösserer Dielektricitätsconstante verlaufen, so muss dadurch die Capacität des ganzen Systems noch etwas mehr zunehmen, d. h. die Periode sich weiter vergrössern. Aber diese Vergrösserung muss nur gering sein, da sie offenbar proportional mit $l^2:\lambda^2$ ist, wie Formel (27) lehrt.

Daher ist es unbedenklich, bei der Untersuchuug von Spulen einen Holzkern zu verwenden. Die Dielektricitätsconstante und elektrische Absorption des Holzes hat gar keinen Einfluss, so lange $l:\lambda$ nicht wesentlich grösser ist, als bei den hier angestellten Versuchen ($l/\lambda \leqq 0{,}05$), da nicht einmal Alkoholfüllung Einfluss auf λ und Intensität der Schwingungen äusserte, wobei doch Alkohol eine viel grössere Dielektricitätsconstante und grössere elektrische Absorption, als Holz, besitzt.

Dagegen muss man auf eine andere Correction achten, wenn der Schliessungsdraht auf einen Kern gewickelt wird. Die Enden des Drahtes müssen zum Anschluss an die Condensatorplatten in zwei parallele Enden auslaufen, welche senk-

Im Hinblick auf das Gesetz von Wiedemann und Franz ist der Quotient $k/\varkappa$ der beiden Leitfähigkeiten von besonderem Interesse. Diese Quotienten sind in den drei folgenden Tabellen

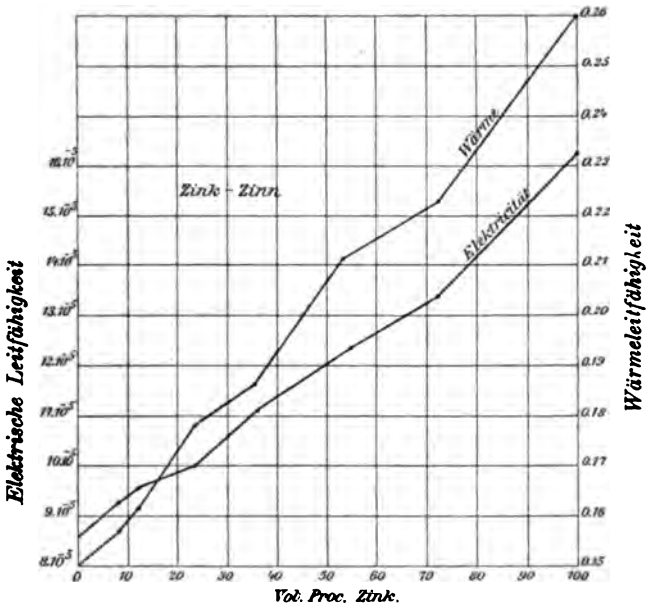


Fig. 13.

für alle untersuchten Legirungen zusammengestellt unter Hinzufügung der von Jaeger und Diesselhorst gefundenen Werte von $k/\varkappa$ für die reinen Metalle. Auch die Werte von k und $\varkappa$ einzeln sind noch einmal in die Tabelle aufgenommen.

1. Wismut-Bleilegirungen.

Vol.-Proc. Bi	k	$k \cdot 10^5$	$\frac{k}{\varkappa} \cdot 10^{-1}$
100	0,019	0,830	230
99,57	0,0188	0,766	245
99,24	0,0173	0,771	224
98,47	0,0129	0,612	212
98,44	0,0119	0,468	256
97,31	0,0117	0,444	263
96,47	0,0129	0,514	251
91,71	0,0166	0,703	236
91,65	0,0183	0,760	240
57,70	0,0291	1,58	184
25,23	0,0468	2,92	160
5,59	0,0741	4,29	173
0	0,08	4,74	170

Im grossen und ganzen bleibt demnach bei den Wismut-Bleilegirungen das Gesetz von Wiedemann und Franz gültig, soweit dies bei der extremen Stellung möglich ist, die das reine Wismut zu dem Gesetz einnimmt. Bei den Legirungen mit geringem Bleigehalt scheint $k/\varkappa$ etwas grösser zu sein als bei reinem Wismut.

2. Wismut-Zinnlegirungen.

Vol.-Proc. Bi	k	$\varkappa \cdot 10^5$	$\frac{k}{\varkappa} \cdot 10^{-1}$
100	0,0190	0,830	230
99,54	0,0140	0,595	235
99,05	0,0126	0,506	248
97,13	0,0110	0,448	245
90,26	0,0126	0,488	258
76,13	0,0279	1,394	200
49,90	0,050	2,675	187
24,90	0,088	5,331	165
4,27	0,134	7,58	177
0	0,150	8,57	175

Auch für die Wismut-Zinnlegirungen gilt demnach das Gesetz von Wiedemann und Franz, so weit es für reines Wismut gilt. Für die Legirungen mit wenig Zinn scheint $k/\varkappa$ etwas grösser zu sein als für reines Wismut.

3. Zink-Zinnlegirungen.

Vol.-Proc. Zn	k	$\varkappa \cdot 10^5$	$\frac{k}{\varkappa} \cdot 10^{-1}$
100	0,25	16,2	160
70,19	0,224	13,28	168
53,83	0,213	12,35	172
36,95	0,186	11,10	168
23,34	0,178	10,09	176
12,78	0,162	9,59	169
8,93	0,157	9,28	169
0	0,150	8,57	175

Bei den Zink-Zinnlegirungen ist also das Gesetz von Wiedemann und Franz vollständig erfüllt.

sators K angeschraubten, 2 cm langen Messingstutzen[1]) gelegt, über das andere Ende der Drähte konnte ein Drahtbügel B verschoben werden. Je nach dessen Stellung wurden daher verschiedene Seitenlängen a der rechteckigen Leitung abgegrenzt. Die Leitung wurde 10—20 cm über der Erregerebene ausgespannt, sodass sie inductiv erregt wurde, und λ wieder aus der Resonanz ermittelt. Es ergab sich:

a cm	$^1/_2\,\lambda$ cm	L	C
21,7	474	362	63,6
27,2	530	451	62,9
35,7	609	587	63,5

Mittel $C = 63{,}0$

Dieser Wert von C stimmt also bis auf $^1/_6$ Proc. überein mit dem oben p. 593 aus den Kreisleitungen gewonnenen. — Der Condensator mit polirten Platten ergab bei $a = 34{,}0$, d. h. $L = 565$ cm[2]), die halbe Wellenlänge $^1/_2\,\lambda = 598$ cm, daher $C = 63{,}5$. Dieser Wert stimmt also auf $^1/_6$ Proc. mit dem oben p. 591 berechneten Wert von C.

Diese Leitung mit den Paralleldrähten konnte nun auch sehr gut dazu benutzt werden, um den Erreger für grössere Wellenlängen zu aichen, bei denen eine directe Messung nach der oben p. 298 angegebenen Methode zu unbequem ist. Man kann entweder so verfahren, dass die Platten des Condensators C im Erregerkreis auf bestimmte Distanzen d eingestellt werden, und die Resonanzlagen des Bügels B auf der Parallelleitung, d. h. die Rechtecks-längen a ermittelt werden, oder dass B auf bestimmtes a gelegt wird, und die Resonanzwerte von d ermittelt werden. Beide Verfahren führen zu

1) Diese Messingstutzen waren 4 mm dick. Da sie nicht die gleiche Dicke, wie die Drähte hatten, ist bei der Berechnung von L eine kleine Correction gemäss Formel (31) angebracht worden.

2) Bei diesem Versuch waren die Messingstutzen am Condensator abgeschraubt, sodass die Leitung überall nur aus 1 mm dickem Kupferdraht bestand. Formel (33) ist daher ohne Correction anzuwenden.

derselben Genauigkeit. Es wurde letzteres Verfahren gewählt, weil es etwas bequemer war. Die Resultate der Aichung[1]) sind in folgender Tabelle enthalten. Als Capacität C des Condensators K ist der Wert $C = 63{,}1$ benutzt.

a cm	d mm	$^1/_2 \lambda$ cm	$^1/_2 \lambda \sqrt{d}$	$^1/_2 \lambda \sqrt{d}$ ausgeglichen
21,7	5,18	473	1076	1076
27,2	4,02	529	1060	1057
35,7	2,97	605	1042	1042
42,7	2,45	662	1037	1037
53,2	1,91	738	1021	1031
70,7	$1{,}44_5$	851	1023	1023
110,7	0,93	1066	1027	2019

Aus dem schon oben p. 300 Anm. 2 erwähnten Grunde muss $^1/_2 \lambda \sqrt{d}$ mit abnehmendem d etwas abnehmen, wie auch die Tabelle zeigt. Die bequemste und genaueste Methode, um aus beobachtetem d die halbe Wellenlänge $^1/_2 \lambda$ abzuleiten, ist nun die, dass man zunächst die beobachteten Werte $^1/_2 \lambda . \sqrt{d}$ (Columne 4 der Tabelle) graphisch (durch eine Curve) ausgleicht (Columne 5 der Tabelle), sodann bei einem beliebigen d den entsprechenden Wert $^1/_2 \lambda . \sqrt{d}$ aus der fünften Columne der Tabelle oder aus einer graphischen Darstellung entnimmt, und diesen Wert $^1/_2 \lambda . \sqrt{d}$ durch die Quadratwurzel aus dem beobachteten d dividirt. In dieser Weise ist im Folgenden verfahren.

19. *Spulen.* Die Drähte wurden auf Holzkernen befestigt (vgl. oben p. 595); entweder wurden die Drähte in der Nähe ihrer Enden durch Siegellack oder Wachs gehalten, oder durch zwei 5 mm lange, 0,7 mm dicke umgeschlagene Eisendraht-

1) Der Condensator C war jetzt an Metallstützen $e\,e$ montirt (vgl. oben p. 301), um möglichst unveränderliches d zu erhalten, und der eine Arm h war beständig zur Erde abgeleitet. Daher ist die Capacität des Condensators etwas grösser, als früher bei Benutzung der Ebonitstützen e, e und die in der Tabelle für bestimmtes d gegebenen Werte von $^1/_2 \lambda$ schliessen sich nicht stetig an die oben p. 299 mitgeteilten Werte an, sondern sind hier um etwa 15 cm grösser.

stiftchen. Diese äusserten keinen messbaren Einfluss auf die Selbstinduction, wie directe Controlversuche lehrten.

Im Folgenden bezeichnet n die Windungszahl, $2r$ den Durchmesser der Spule, h die Höhe der Spule ($h = (n-1)g$), g die Ganghöhe der Spule, δ die Dicke des Spulendrahtes, l die Länge des Spulendrahtes, soweit er an dem Spulenkern anliegt, l' die Länge der vom Spulenkern abstehenden Drahtenden, die zum Condensator K führten (vgl. oben p. 596), d' ihren mittleren Axenabstand, L_1 die aus λ mit Benutzung des beobachteten Wertes $C = 63{,}1$ bez. $C = 63{,}5$ (vgl. oben p. 598) nach Formel (27) berechnete Gesamtselbstinduction des Schliessungskreises, $L = L_1 - L'$ die Selbstinduction der eigentlichen Spule l, wobei L' nach (29) berechnet ist.

Die beobachteten Werte von $L/2l$ sind verglichen mit den nach Stefan[1]) für langsam wechselnde Ströme berechneten Werten:

$$(34)\quad \frac{L}{2l} = n\left\{\left(1 + \frac{h^2 + {}^1/_3\,\delta^2}{32\,r^2}\right)\operatorname{lognat}\frac{8r}{\sqrt{h^2+\delta^2}} - y_1 + \frac{h^2}{16\,r^2}\,y_2\right\} + \operatorname{lognat} g/\delta.$$

Dabei sind y_1 und y_2 von δ/h abhängig und ihre Werte aus einer von J. Stefan berechneten Tabelle zu entnehmen, welche ich weiter unten reproducirt habe. Das letzte Glied in (34), nämlich der Term $\operatorname{lognat} g/\delta$ findet sich bei Stefan nicht, da seine Formel für Spulen von dünn isolirtem Draht mit möglichst genäherten Windungen gilt, sodass $g/\delta = 1$ ist. Bei den Primärspulen der Teslatransformatoren muss g/δ merklich grösser als 1 sein (z. B. bei dick isolirtem Draht, bei dem g mindestens gleich δ + doppelte Isolationsdicke ist), weil sonst Funken zwischen den Windungen überspringen. Daher ist der letzte Term nach Maxwell[2]) hinzuzufügen.

---

1) J. Stefan, Wied. Ann. 22. p. 107. 1884. Es ist dabei vorausgesetzt, dass die Drahtdicke δ klein gegen den Spulendurchmesser $2r$ ist, was bei den hier untersuchten Spulen der Fall war und ebenso in praxi meist der Fall sein wird.

2) Cl. Maxwell, Elektricität und Magnetismus, deutsch von Weinstein, 2. Aufl. 2. p. 407. 1883. Vgl. auch G. Wiedemann, Lehre von der Elektricität, 2. Aufl. 4. p. 86. § 119.

Hiernach kann man, wie das auch Dorn thut, ω durch das Dämpfungsverhältnis k ausdrücken und zwar bei den verschiedenen Methoden in verschiedener Weise. Man erhält

$$(13)\qquad \begin{cases} \text{bei einmaligem Stromstoss} & \omega = 0, \\ \text{bei Multiplication} & \omega = \frac{1}{k}, \\ \text{bei Zurückwerfung} & \omega = -\frac{1}{k^2}. \end{cases}$$

Die Formel (12) lässt sich noch etwas anders schreiben, insofern Φ_1 von erster, Φ_2 von zweiter Ordnung in Bezug auf τ ist. Wir können daher setzen

$$(14)\qquad \Phi_1 = \varepsilon\tau, \quad (\Phi_2 - \Phi_1^2) = a\tau^2,$$

wo a und ε zwei Zahlen sind, die von der Stromform abhängen. Danach wird

$$(15)\qquad \frac{A - A_0}{A_0} = -\frac{\pi^2}{2\,T_0^2}(1-\omega)\left(a\tau^2 + \omega(\vartheta + \varepsilon\tau)^2\right).$$

Man hat es in der Hand, die Verzögerung ϑ nicht als unbeabsichtigten Fehler aufzufassen, sondern durch sie einen bestimmten Anfangsmoment des Stromstosses festzulegen. Man kann dann ϑ so wählen, dass das zweite Glied der Klammer verschwindet, d. h. dass $\vartheta + \varepsilon\tau = 0$ wird. Die Zeit

$$\vartheta_0 = -\varepsilon\tau = -\Phi_1,$$

gerechnet von dem Augenblick, in welchem das Galvanometersystem durch die Ruhelage geht, wählt man also zweckmässig zum Beginn des Stromstosses. Verspätet man denselben um den Betrag z gegen diesen Zeitpunkt, so wird $\vartheta = -\varepsilon\tau + z$ und die Formel (15) geht über in

$$(16)\qquad \frac{A - A_0}{A_0} = -\frac{\pi^2}{2\,T_0^2}(1-\omega)(a\tau^2 + \omega z^2).$$

Ein positives und ein negatives z, d. h. eine Verspätung und eine Verfrühung von gleichem Betrage gegen den Anfangsmoment ϑ_0 bringen die gleiche Wirkung hervor.

Ueber die Zahlenwerte a und ε lassen sich einige allgemeine Angaben machen. Sie hängen zunächst nur von der Form des Stromes, nicht von seiner absoluten Stärke ab,

d. h. sie bleiben ungeändert, wenn man die Stromstärke mit einem constanten Factor multiplicirt. Dies geht daraus hervor, dass nach der Definition (9) das Gleiche für die Functionen Φ gilt.

Hieraus lässt sich sogleich die Folgerung ziehen, dass der relative Fehler unabhängig ist von der absoluten Grösse des Ausschlages. Wenn es also nur auf das Verhältnis zweier mit verschiedener Stromstärke (Elektricitätsmenge), aber gleicher Stromform und Stromdauer erhaltenen Ausschläge ankommt, wie z. B. bei der Bestimmung der Inclination mit dem Erdinductor, so fällt der von der Stromdauer τ herrührende erste Teil des Fehlers heraus. Der ganze Fehler fällt fort, wenn ausserdem der Stromstoss in jeder Periode zur gleichen, aber sonst beliebigen Zeit ϑ beginnt. Um den Einfluss unvermeidlicher Unrechtzeitigkeiten möglichst gering zu machen, wird man aber auch dann die günstige Zeit $\vartheta_0 = -\varepsilon\tau$ zum Beginn des Stromstosses wählen.

Wenn ferner J während des Stromstosses das Vorzeichen nicht wechselt, lässt sich zeigen, dass ε zwischen 0 und 1 und α zwischen 0 und $\frac{1}{2}$ liegt. Für ε folgt die Behauptung nach der Definition (14) ohne weiteres aus dem in (9) gegebenen Wert von Φ_1 durch Anwendung des Mittelwertsatzes auf das im Zähler stehende Integral. Man lässt den Factor J unter dem Integralzeichen und setzt einen bestimmten mittleren Wert $\varepsilon\tau$ des anderen Factors t vor das Integral. So kommt

$$\int_0^\tau t J\,dt = \varepsilon\tau \int_0^\tau J\,dt$$

und daher

$$\Phi_1 = \varepsilon\tau.$$

Behandeln wir ebenso das Integral in Φ_2 und setzen

$$\int_0^\tau t^2 J\,dt = \int_0^\tau t.\,tJ\,dt = \varepsilon'\tau \int_0^\tau tJ\,dt = \varepsilon'\varepsilon\tau^2 \int_0^\tau J\,dt,$$

also

$$\Phi_2 = \varepsilon'\varepsilon\tau^2,$$

so liegt auch ε' zwischen 0 und 1. Man erkennt aber auch, dass $\varepsilon' > \varepsilon$ sein muss, weil bei dem Ausdruck $tJ\,dt$ die nach

Ausser dem schon erwähnten Resultat, dass B mit wachsendem n etwas abnimmt, ergiebt auch die Tabelle, dass bei constantem n, z. B. bei $n = 2$, Δ mit wachsendem g/δ wächst, doch dies um so weniger, je grösser n ist. Indes ist consequentes Wachsen von B innerhalb der Grenzen $g/\delta = 3{,}5$ bis 5 aus der Tabelle nicht zu erkennen, sodass für dieses Intervall die Werte von B zu Mittelwerten vereinigt werden können.

Eine deutlich (in einheitlichem Sinne) erkennbare Abhängigkeit des Δ von $2r/\delta$ bei constantem n und constantem g/δ ist nicht zu erkennen. Vereinigt man die Werte B! innerhalb $g/\delta = 3{,}5$ bis 5 zu Mittelwerten, so erhält man folgendes:

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Δ!	1,80	1,78	1,78	1,49	1,63	1,33	1,33	1,41	1,30

Gleicht man diese Werte graphisch durch eine Curve aus, und verfährt man ebenso mit den bei $g/\delta = 1{,}2$ und $g/\delta = 2$ bis 2,2 erhaltenen Werten, so erhält man folgendes Resultat:

Tabelle für Δ.

n	g/δ			
	1,2	2	3,5 bis 5	11
2	1,30	1,54!	1,80!	1,96
3	1,29	1,50	1,78!	—
4	—	1,43	1,74!	—
5	—	1,38	1,61!	—
6	—	1,32	1,50!	—
7	—	1,29	1,40!	—
8	—	1,28	1,35!	—
9	—	1,27	1,32!	—
10	—	1,26	1,30!	—

Die Werte von Δ für $g/\delta = 3{,}5$ bis 5 sind zuverlässiger als die anderen. Für Teslatransformatoren kommen auch gerade diese Intervalle g/δ wesentlich in Betracht.

Die Selbstinduction einer Spule von höchstens 10 Windungen bei Condensatorentladungen wird also durch die Formel dargestellt[1]*:*

$$(35)\quad \begin{cases} \dfrac{L}{2\,l} = n\left\{\left(1+\dfrac{h^2}{32\,r^2}\right)\operatorname{lognat}\dfrac{8\,r}{\sqrt{h^2+\delta^2}} - y_1 + \dfrac{h^2}{16\,r^2}\,y_2\right\} \\ \qquad + \operatorname{lognat} g/\delta - \Delta, \end{cases}$$

wobei y_1 und y_2 aus folgender (Stefan'schen) Tabelle zu entnehmen sind:

δ/h	y_1	y_2	δ/h	y_1	y_2
0,00	0,500	0,13	0,55	0,808	0,34
0,05	0,549	0,13	0,60	0,818	0,38
0,10	0,592	0,13	0,65	0,826	0,43
0,15	0,631	0,14	0,70	0,833	0,47
0,20	0,665	0,15	0,75	0,838	0,52
0,25	0,695	0,17	0,80	0,842	0,58
0,30	0,722	0,19	0,85	0,845	0,63
0,35	0,745	0,22	0,90	0,847	0,69
0,40	0,765	0,24	0,95	0,848	0,75
0,45	0,782	0,27	1,00	0,848	0,82
0,50	0,796	0,31			

(Für $n=1$, $h=0$, $g/\delta=1$ geht Formel (35) in Formel (28) für den einfachen Kreis über, wenn man für diesen Fall $\Delta=0{,}81$ setzt.)[2])

Berechnet man nach (35) und der auf p. 603 für Δ gegebenen Tabelle den Wert $L/2\,l$, so erhält man von den auf p. 602 beobachteten Werten $L/2\,l$ Abweichungen, die für $g/\delta=3{,}5$ bis 5 bei den Werten ! in 11 Fällen 1 Proc. überschreiten (aber höchstens $2^1/_2$ Proc. betragen), während sie in 19 Fällen unter 1 Proc. bleiben. Formel (35) wird daher für $g/\delta=3{,}5$ bis 5 den Wert der Selbstinduction bis auf etwa 1 Proc. genau darstellen, bei den anderen Werten g/δ bis auf etwa 2 Proc.

---

1) In dieser Formel ist der Term $^1/_8\,\delta^2 : 32\,r^2$ gegen 1 vernachlässigt, weil die Formel nur eine Genauigkeit von etwa 1 Proc. zu erreichen beansprucht, und δ/r in praxi stets weit kleiner als 1 ist.

2) Dieser Wert steht mit der Tabelle der Δ nicht im Widerspruch, da Δ mit gegen 1 abnehmendem g/δ stark abnimmt.

20. *Prüfung und Anwendung der Formeln bei zwei Teslatransformatoren.*

a) Die Secundärspule eines Teslatransformators bestand aus 268 Windungen von 1 mm starkem Kupferdraht, der auf einen Ebonithohlcylinder von 8 mm Wandstärke und 6,4 cm äusserem Durchmesser aufgewunden war. Die Spulenhöhe betrug $h = 43$ cm, die Drahtlänge $l = 5480$ cm, die Ganghöhe $g = 1{,}6$ mm. Da der Spulendurchmesser gleich $6{,}4 + 0{,}1 = 6{,}5$ cm ist, so ist $h : 2r = 6{,}6$. Bei diesem Verhältnis $h/2r$ und dem Wert $g/\delta = 1{,}6$ würde nach Tabelle p. 322 der Parameter f den Wert 0,66 für einen Hohlkern, den Wert 0,71 für einen Vollkern besitzen. Der vorliegende Spulenkern nähert sich, da seine Wandstärke $^1/_8$ des Spulendurchmessers beträgt, mehr dem Ebonitvollkern, es ist also etwa $f = 0{,}70$ anzunehmen. Daher wird die halbe Eigenwellenlänge der Secundärspule

$$^1/_2\lambda = l.f = 3840 \text{ cm}.$$

Die Primärspule bestand aus fünf Windungen von 1,4 mm dickem Draht und hatte folgende Constanten:

$$n = 5,\ h = 4{,}5 \text{ cm},\ 2r = 12{,}4 \text{ cm},\ \delta = 1{,}4 \text{ mm},$$

$$g = 1{,}1 \text{ cm},\ l = 195 \text{ cm}.$$

Da $\delta/h = 0{,}031$ ist, so hat in Formel (35) y_1 und y_2 die Werte: $y_1 = 0{,}53$, $y_2 = 0{,}13$ (nach Tabelle p. 603). Da ferner $g/\delta = 7{,}85$ ist, und $n = 5$, so hat Δ in Formel (35) nach Tabelle p. 602 etwa den Wert 1,67. (Die Unsicherheit von $^5/_{100}$, d. h. die Annahme $\Delta = 1{,}72$, macht erst $^1/_2$ Proc. Fehler in Berechnung der Selbstinduction L aus). Daher ist nach (35)

$$\frac{L}{2l} = 9{,}94, \text{ d. h. } L = 3875.$$

Diese Spule war nun an zwei gegenüberliegenden Stellen geöffnet[1]) zu vier geraden Drähten, von denen zwei zur Zinkfunkenstrecke führten (Länge l' der Drähte 7 cm, mittlerer Abstand $d' = 5$ cm, Drahtdicke $2\varrho' = \delta = 1{,}4$ mm), während die zwei anderen zu den Belegungen einer kleinen Leydener Flasche führten ($l' = 9$ cm, $d' = 10$ cm, $2\varrho' = \delta = 1{,}4$ mm). Daher kommen nach Formel (29) p. 596 zu L noch die beiden

1) Die Schaltung ist genau von mir beschrieben in Ann. d. Phys. 8. p. 336. 1902.

Beträge hinzu: $L' = 120$ cm und $L' = 179$ cm, sodass die gesamte Selbstinduction des Primärkreises den Wert hat $L_1 = 4174$ cm.

Die Leydener Flasche hatte 10,2 cm Belegungshöhe, 6 cm inneren Durchmesser, 2,6 cm Glasdicke. Die Grösse des inneren Stanniolbelags ist daher $S = \pi(6 \cdot 10{,}2 + 3^2) = \pi \cdot 70$ cm^2, und $S : 4\pi d = 70 : 1{,}04 = 67{,}5$ cm. Die Leydener Flasche war so ausgesucht, dass der Transformator gut wirkte, d. h. es war annähernd[1]) Resonanz zwischen Primärkreis und Secundärkreis hergestellt. Die Capacität C, welche mit der Selbstinduction $L = 4174$ die halbe Wellenlänge $\frac{1}{2}\lambda = 3840$ cm der Secundärspule erzeugt, berechnet sich nach (27') p. 593 zu $C = 358$. Da nun für die Leydener Flasche $C = \varepsilon \cdot S : 4\pi d$ zu setzen ist, falls ε die Dielektricitätsconstante des Glases bedeutet, so würde sich dies ε berechnen zu

$$\varepsilon = 358 : 67{,}5 = 5{,}31.$$

In der That hat Löwe[2]) mit schnellen elektrischen Schwingungen Dielektricitätsconstanten beobachtet, welche je nach der Glassorte zwischen 5 und 7,7 lagen.

Diese Berechnung zeigt also hiermit Übereinstimmung, soweit man sie nur erwarten kann, zumal die Abstimmung des Primärkreises auf den Secundärkreis durchaus roh gemacht war[3]) und (vgl. Anm. 1) wahrscheinlich der Primärkreis etwas grössere halbe Wellenlänge als $\frac{1}{2}\lambda = 3840$ besass, daher war auch C vielleicht etwas grösser als 358 und ε etwas grösser als 5,31.

b) Bei einem zweiten kleineren Teslatransformator bestand der Secundärkreis aus 127 Windungen von 1 mm starkem Kupferdraht, welcher ebenfalls auf einem Ebonithohlcylinder

1) Die stärkste Wirkung zeigt allerdings ein Teslatransformator, wenn der Primärkreis eine ein wenig langsamere Eigenperiode besitzt, als der Secundärkreis, wie ich in einem späteren Aufsatz darzuthun gedenke. Indes ist diese Abweichung der Eigenschwingungsdauern beider Kreise nicht bedeutend und nur bei sehr starker Koppelung, d. h. grosser Nähe von Primärkreis und Secundärkreis, bemerklich. Bei vorliegendem Transformator ist diese Abweichung unter 5 Proc. zu taxiren.

2) K. F. Löwe, Wied. Ann. 66. p. 390. 1898.

3) Zur Herstellung von Teslatransformatoren braucht diese Abstimmung nicht genau zu sein, um so weniger, je stärker die magnetische Koppelung zwischen Primär- und Secundärkreis ist.

von 8 mm Wandstärke aufgewickelt war. Aus $h = 24{,}8$ cm, $2r = 6{,}5$ cm, d. h. $h/2r : 4$, $g/\delta = 2$ bestimmt sich nach Tabelle p. 322 f zu 0,81, d. h.

$$^1/_2 \lambda = l \,.\, f = 2590 \,.\, 0{,}81 = 2100 \text{ cm}.$$

Die Primärspule hatte die Constanten

$$n = 3, \quad h = 4{,}5 \text{ cm}, \quad 2r = 12{,}7 \text{ cm}, \quad \delta = 1{,}4 \text{ mm}, \quad g = 2{,}2 \text{ cm},$$
$$l = 120 \text{ cm}.$$

Daher ist nach (35) (Δ ist zu 1,92 angenommen, da $g/\delta = 16$ betrug) $L = 1590$ cm. Die Zuleitungen zu der Spule ($l' = 7$ cm, $d' = 6$ bez. 8 cm) geben noch die Beträge $L' = 124$ bez. $L' 132$, sodass $L_1 = 1846$ cm betrug. Bei Resonanz mit dem Secundärkreis musste daher die Capacität der Leydener Flasche betragen $C = 242$ cm. Ihre Belegungen waren 6,8 cm hoch, der innere Durchmesser 5,5 cm, die Glasdicke 2,6 mm, daher $S : 4\pi d = 43{,}2$ cm. Daher folgt

$$\varepsilon = 242 : 43{,}2 = 5{,}60.$$

Die Eigenschwingungsdauer des Primärkreises wurde nun auch direct gemessen nach der oben p. 598 erwähnten Methode[1]), indem die Secundärspule des Transformators entfernt wurde und die Zinkfunkenstrecke des Primärkreises durch ein Inductorium oder durch einen anderen Teslatransformator gespeist wurde und nun die im Primärkreis erzeugten Schwingungen schwach inductiv wirkten auf eine Secundärleitung, die aus der oben p. 598 beschriebenen Leitung aus zwei 1 mm dicken, parallelen Drähten in 2,65 cm Distanz bestand, über die ein beweglicher Metallbügel B verschoben werden konnte. Am anderen Ende waren die Paralleldrähte rechtwinklig umgebogen und waren — schwach federnd — angelegt gegen die Platten eines Kreisplattencondensators von 12,1 cm Durchmesser und 1 mm Plattendicke, dessen Platten durch drei Ebonitplättchen von (im Mittel) 0,53 mm Dicke und 9 mm² Grösse getrennt waren. Die Capacität C dieses Condensators berechnet sich nach der Formel auf p. 299 zu $C = 177{,}6$ cm. An die eine Platte dieses Condensators wurde eine Zehnder'-

1) Diese Methode eignet sich also auch für so lange Wellen, wie sie bei Teslatransformatoren erzeugt werden, sehr bequem zur Frequenzbestimmung der Schwingungen.

sche Vacuumröhre angelegt, und der Bügel B mit der Hand den Paralleldrähten entlang verschoben. Bei einer ziemlich[1]) scharf bestimmbaren Resonanzlage von B leuchtete die Vacuumröhre hell auf. Die Länge a dieser rechteckigen Secundärleitung betrug dann $a = 157$ cm. Die Gesamtlänge der Secundärleitung war $l = 2 \cdot 157 + 2{,}65 + 2{,}35 = 319$ cm. Daher ist die Selbstinduction derselben nach Formel (33) auf p. 597 $L = 2520$ cm. Die halbe Eigenwellenlänge der Secundärleitung, d. h. also auch der Primärleitung, beträgt daher nach Formel (26) auf p. 593 $^1/_2 \lambda = 2120$ cm. Es ergiebt sich also in der That für $^1/_2 \lambda$ ein Wert, welcher sehr gut mit der p. 607 berechneten halben Eigenwellenlänge der Secundärspule des Teslatransformators übereinstimmt. — Mit Zugrundelegung der Zahl $^1/_2 \lambda = 2120$ cm berechnet sich die Capacität der Leydener Flasche des Primärkreises des Teslatransformators zu 246 cm, d. h. die Dielektricitätsconstante ε des Glases der Leydener Flasche zu $\varepsilon = 246 : 43{,}2 = 5{,}7$.

Zusammenfassung der Resultate.

1. *Die Eigenperiode einer Spule wächst mit der Dielektricitätsconstante des Spulenkernes und der seiner Umgebung* (Oeltransformator).

2. Die Dielektricitätsconstante des Ebonits für Hertz'sche Schwingungen ist $\varepsilon = 2{,}79$. Ebonit ist elektrisch isotrop.

3. Wenn die Ganghöhe der Mittelwindungen einer Spule kleiner ist, als die der Endwindungen, so wird die Eigenperiode der Spule langsamer als im umgekehrten Falle oder bei constanter Ganghöhe.

4. *Die halbe Eigenwellenlänge $^1/_2 \lambda$ einer Spule constanter Ganghöhe g hängt von der Spulendrahtlänge l, der Spulenhöhe h,*

---

1) Die Resonanzlage ist wegen der an den Belegungen ausprühenden Büschelentladungen nicht so scharf zu bestimmen, als wenn man einen Petroleum- oder Luftcondensator verwendet. Vielleicht stört auch etwas elektrische Absorption im Glase der Leydener Flasche. Löwe (l. c.) hat allerdings für viel schnellere Schwingungen keine elektrische Absorption im Glase nachweisen können.

dem Spulendurchmesser $2r$, der Drahtdicke δ in der Weise ab, dass ist

$$^1/_2\,\lambda = l f(h/2r,\ g/\delta,\ \varepsilon),$$

wobei ε die Dielektricitätsconstante des Spulenkernes bedeutet. Auf p. 322 u. 323 sind Tabellen von f für praktisch vorkommende Fälle (auch für Spulen auf Hohlcylindern und für kernlose Spulen) aufgestellt.

Innerhalb gewisser Grenzen ist $f.\sqrt{h/r}$ constant. Auf p. 329 sind die Zahlenwerte dieses Productes angegeben, aus dem daher ebenfalls $^1/_2\,\lambda$ bequem berechnet werden kann.

5. *Die halbe Eigenwellenlänge eines nahezu zum Kreise geschlossenen dünnen Drahtes ist um $6\,^1/_2$ Proc. grösser, als die Drahtlänge.*

6. *Die Oberschwingungen einer Spule sind nicht harmonisch zur Grundschwingung,* und das Verhältnis der Schwingungszahlen von Grundschwingung zu den Oberschwingungen hängt etwas vom Verhältnis $h/2r$ ab. *Es treten die sämtlichen denkbaren Oberschwingungen auf* (mit abnehmender Intensität), d. h. die erste Oberschwingung erzeugt zwei Strombäuche in der Spule, die zweite drei Strombäuche etc. Bei den Oberschwingungen schwingt die Spule nicht in congruenten Teilen.

7. *Durch Anlegung einer Capacität an ein freies Spulenende wird die Eigenperiode der Grundschwingung einer Spule in einer nach p. 337 berechenbaren und experimentell bestätigten Weise vergrössert. Diese Vergrösserung ist stets kleiner, als das Doppelte der Periode der Spule mit freien Enden.*

8. *Auf p. 604 ist eine Formel aufgestellt zur Berechnung der Selbstinduction kurzer, weiter Spulen für schnelle Stromwechsel.*

9. *Durch diese Formel und die Tabellen p. 322, 323 oder p. 329 ist die Möglichkeit gegeben, zu jedem Teslatransformator die geeignete Capacität des Primärkreises zu berechnen.* Wenn die Secundärspule des Teslatransformators nicht frei endigt, sondern mit einer oder mit zwei Capacitäten verbunden wird, so ist die beste Capacität des Primärkreises grösser zu wählen, und ebenfalls aus vorstehenden Daten im voraus zu berechnen. Zwei Stichproben an zwei verschiedenen Teslatransformatoren bestätigen die Anwendbarkeit der Formel und der Tabellen. —

Eine Erdung des einen Endes der Secundärspule des Teslatransformators liefert keine definirten Verhältnisse.[1])

10. *Secundärspulen auf Holz oder Pappröhren sprechen nicht so gut an* (wegen elektrischer Absorption im Holz oder in der Pappe), *als Spulen auf Ebonit, oder Glas, oder kernlose Spulen.* Erstere sind daher zur wirksamsten Construction der Teslatransformatoren nicht so günstig, als letztere. — *Ebenso sind als Capacität des Primärkreises des Teslatransformators besser Metallplatten in Petroleumbad zu verwenden, als Leydener Flaschen,* wegen der Büschelentladungen an den Stanniolbelegungen (und vielleicht auch wegen elektrischer Absorption im Glase). — Der Primärkreis muss zweckmässig aus wenig Windungen (1—3) dicken Drahtes (2—4 mm) bestehen (damit die Selbstinduction möglichst klein ist), der Secundärkreis wird zweckmässig aus dünnerem Draht ($^1/_2$ mm) gewickelt zu einer Spule, deren Höhe etwa das Doppelte ihres Durchmessers ist.[2])

11. *Durch Anwendung eines im Flüssigkeitsbade hängenden Kreisplattencondensators* von 10 cm Radius, welcher oscillatorisch durch eine Kreisleitung von 21 cm Durchmesser und 3 mm Dicke entladen wird, *kann man durch Verändern der Plattendistanz des Condensators und der Flüssigkeit seines Bades die Wellenlänge stetig in grossem Intervall* von 3 m (5 cm Plattendistanz, Luft zwischen Condensatorplatten) bis zu 133 m (1 mm Plattendistanz, Wasser zwischen Condensatorplatten) *verändern.*

Bei Wasserfüllung muss zur Einleitung des Funkenspieles des Erregers ein Teslatransformator verwendet werden. (Derselbe ist in *jedem* Falle günstig.)

Giessen, Juni 1902.

---

1) Vgl. F. Braun, Ann. d. Phys. 8. p. 209. 1902.

2) Ich nehme dieses Resultat theoretischer Betrachtungen, die ich später veröffentlichen werde, vorweg.

(Eingegangen 26. Juni 1902.)

5. *Resonanzmethode zur Bestimmung der Periode der oscillatorischen Condensatorentladung;* *von P. Drude.*

Durch die Braun'sche Anwendung der oscillatorischen Condensatorentladung zum Zwecke der drahtlosen Telegraphie ist eine bequeme Methode zur Periodenbestimmung schneller Schwingungen, deren Wellenlänge etwa 10—100 m beträgt, praktisch wichtig geworden. Wenn man absieht von der Methode des rotirenden Spiegels, die jedenfalls nicht bequem zu nennen ist und der Methode der Braun'schen Röhre, welche für schnelle Schwingungen noch nicht mit Erfolg benutzt ist, so hat zuerst Braun in seinem Buche „Drahtlose Telegraphie" 1901 dazu einen Weg angegeben, der von Mandelstamm[1]) weiter verfolgt ist, und der darin besteht, dass der oscillirende Strom sich gabelt zwischen einer Selbstinduction und einem möglichst selbstinductionsfreien Widerstande, und letzterer so abgeglichen wird, dass in beiden Zweigen gleiche Stromstärke besteht.

Dieselbe Methode hat etwas später Marx angegeben[2]) (allerdings zunächst ohne Messresultate).

Wie aber in beiden Arbeiten schon hervorgehoben ist, muss man beachten, dass durch Einschaltung des Messinstrumentes nicht die zu messende Periode des Wechselstromes geändert wird und eventuell dementsprechende Correctionen anbringen. Auch zeigen die bisher nur von Mandelstamm publicirten Messresultate keine grosse Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Letzteres giebt nämlich bei der zweiten Modification der Methode, welcher Mandelstamm den Vorzug giebt, bei der nämlich die Selbstinduction in dem

1) L. Mandelstamm, Dissert. Strassburg 1902; Ann. d. Phys. 8. p. 128. 1902.

2) E. Marx, Sächs. Ber. d. math.-phys. Kl. October 1901.

einen Zweige durch eine Capacität ersetzt ist, durchweg [1]) grössere Perioden, als die Theorie.

Wenn nun auch bei geeignet gewählten Verhältnissen nach jener Methode sich vielleicht noch eine bessere Uebereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erzielen lässt, so scheint mir doch diese Methode nicht so bequem in der Schaltung und Berechnung und nicht so exact in den Resultaten als die Resonanzmethode, welche ich in vorstehender Arbeit [2]) angewendet habe.

Das Princip ist sehr einfach:

1. *Für kurze Wellen*, deren Wellenlänge unter etwa 12 m liegt, erregt der primäre Condensatorkreis, dessen Periode man bestimmen will, eine aus zwei 1 mm dicken genau parallelen Kupferdrähten bestehende Secundärleitung, welche an einem Ende metallisch fest geschlossen ist, während man nach dem anderen Ende zu einen geraden Metallbügel B so lange verschiebt, bis dass die Secundärleitung in Resonanz steht mit der Primärleitung. Dies wird daran erkannt, dass eine über die Paralleldrähte möglichst in der Mitte zwischen beiden Enden aufgelegte Vacuumröhre maximal leuchtet. [3]) Die Wellenlänge ist gleich der ganzen Länge der Secundärleitung, d. h. doppelte Länge der Paralleldrähte vermehrt um doppelte Länge des Bügels B, vermehrt um 3 cm, welche der Capacität im leuchtenden Vacuum entspricht. Die Paralleldrähte dürfen nicht nahe (nicht unter 6 cm Distanz) über einen Holzmaassstab ausgespannt werden, weil sonst die Wellenlänge wegen der Dielektricitätsconstante des Holzes grösser ist.

---

1) Diese Differenz, die nach Mandelstamm bei Anwendung von Spulen 2—8 Proc. beträgt, ist thatsächlich deshalb noch grösser, weil Mandelstamm zur Berechnung der Selbstinduction der Spulen Formeln benutzt, welche für schnelle Stromwechsel, wie sie bei Condensatorentladungen vorliegen, zu grossen Wert der Selbstinduction ergeben (vgl. meine vorstehende Arbeit). Bei der Benutzung eines quadratförmigen Schliessungsdrahtes, dessen Selbstinduction auch für Hertz'sche Schwingungen bekannt war, ergab sich die Differenz zwischen Experiment und Theorie zu 12 Proc. Diese grosse Differenz mag allerdings durch ungünstig kleine Selbstinduction veranlasst sein.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. **9**. p. 293. 1902.

3) Das Zimmer ist zu verdunkeln.

Eine Stellung, in welcher eine solche inductive Erregung eintritt, ist in jedem Falle sofort angebbar, wenn man nur den Verlauf der magnetischen Kraftlinien des Primärstromes berücksichtigt. Induction tritt ein, wenn diese magnetischen Kraftlinien die von der Secundärleitung umrandete Fläche durchsetzen, und zwar ist die Induction um so wirksamer, je mehr diese Durchsetzung mit magnetischen Kraftlinien des Primärstromes an einem der metallisch überbrückten Enden der Secundärleitung stattfindet, d. h. an Stellen der Strombäuche. Solche Stellungen sind daher sowohl bei nahezu geschlossener Primärleitung sofort angebbar (Ebenen beider Leitungen parallel), als auch bei offener Primärleitung, wenn z. B. an den Condensator ein frei endigender gerader Draht angehängt ist. In diesem letzteren Falle braucht z. B. die Secundärleitung nur diesem Drahte parallel gelegt zu werden, und zwar so, dass die beiden Secundärdrähte einen verschiedenen Abstand vom Primärdraht haben.

Die magnetische Koppelung zwischen beiden Systemen kann man sehr verstärken, wenn man den Abstand beider Systeme klein wählt, und den Drahtabstand der beiden Paralleldrähte gross. Indess ist es nicht günstig, mit grosser magnetischer Koppelung zu arbeiten, sondern im Gegenteil muss dieselbe möglichst klein gewählt werden, sodass nur noch die Vacuumröhre im Resonanzfalle deutlich anspricht. Denn die Resonanzlage des Bügels B ist um so schärfer ausgeprägt, je kleiner die magnetische Koppelung beider Systeme ist. Ich benutze daher für die Secundärleitung nur einen Abstand von 2—3 cm ihrer Paralleldrähte. Man wird dann zur ersten Orientirung über die Wellenlänge des Primärkreises denselben in die Nähe der Secundärleitung bringen, und dann diese Distanz, wenn man die Resonanzlage des Bügels B annähernd kennt, so weit vergrössern, dass die Vacuumröhre noch deutlich anspricht. Als letztere sind zu empfehlen Röhren mit Luftfüllung, in denen der Sauerstoff durch einen dünnen Belag elektrolytisch eingeführten Natriums entfernt ist. Irgend welche Elektroden in der Vacuumröhre sind nicht notwendig.[1]) Solche

1) Abgesehen von einer Elektrode, die bei der Herstellung zur elektrolytischen Einführung des Natriums notwendig ist.

Röhren werden vom Glasbläser Kramer in Freiburg i. B. angefertigt (für etwa 15 Mark). Auch andere mit Luft ohne Natrium beschickte Röhren, die etwa zu 1 mm Quecksilberdruck ausgepumpt sind, leisten diese Dienste, nur ist ihr Ansprechen nicht ganz so regelmässig.

Wenn keine Dämpfung der Primärschwingungen durch elektrische Absorption in dem Dielektricum des Condensators (Glas) oder durch Büschelbildung an seinen Metallbelegen[1]) hervorgebracht wird, so kann man nach dieser Methode die Wellenlänge der Primärschwingung durch vier Einstellungen des Bügels B auf maximales Leuchten der Vacuumröhre auf $^1/_4$ Proc. Genauigkeit ermitteln. Aber auch bei Verwendung einer Leydener Flasche als Primärcondensator ist die Genauigkeit immer noch 1 Proc.

Wenn das Zimmer genügend lang ist (6—7 m), so kann man nach dieser Methode die Wellenlänge bis zum Betrage von etwa 12 m ermitteln. In diesem Falle liegt die Vacuumröhre 3 m entfernt vom Bügel B. Grössere Distanz ist unpraktisch, weil dann ein einzelner Beobachter, welcher den Bügel B verschiebt, nicht gut mehr das Leuchten der Vacuumröhre beurteilen kann.

2. *Für längere Wellen*, deren Wellenlänge über 12 m beträgt, ist als Secundärleitung zu verwenden eine Parallelleitung aus zwei 1 mm dicken Drähten in 2—3 cm Abstand, befestigt über einen 2 m (in Millimeter geteilten) langen Holzmaassstab.[2]) An dem einen Ende sind die Drähte rechtwinklig umgebogen und federn[3]) gegen die Platten eines Condensators C, welcher dadurch hergestellt wird, dass zwei gut eben geschliffene, roh polirte kreisförmige Metallplatten von etwa 12 cm Durchmesser

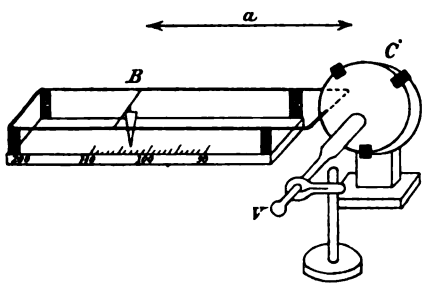
---

1) Beides ist zu vermeiden, wenn als Condensator zwei Metallplatten im Petroleumbade verwendet werden.

2) Der Abstand der Drähte über dem Holzmaassstabe kann bei dieser Methode beliebig klein sein, ohne Fehler herbeizuführen.

3) Praktisch lötet man an der Aussenseite der Condensatorplatten zwei 1 mm kurze, 2 mm dicke Stücke Kupferdraht an, in die man kleine Halbkugeln bohrt, zur Aufnahme eines Quecksilbertröpfchens. In dieses tauchen die federnden Drähte der Secundärleitung. Dadurch ist guter Contact gewahrt. Bei schlechtem metallischen Contact spricht die Secundärleitung nicht an.

durch drei kleine Ebonitplättchen von etwa 4 mm² Grösse und 1—1/2 mm Dicke einen genau messbaren Abstand voneinander erhalten. Zunächst wird, nachdem die Dicke der Ebonitplättchen bis auf 1 Proc. Genauigkeit ermittelt ist, die eine der Condensatorplatten horizontal gelegt, dann (nach Entfernung von Staub) die (staubfreien) drei Ebonitplättchen in drei Punkten in der Nähe des Randes aufgelegt, und nun die zweite (staubfreie) Condensatorplatte darüber gelegt, sodass die Kreisränder beider Condensatorplatten sich genau gegenüberstehen. Nun werden an den Stellen, an welchen die Ebonitplättchen liegen, drei kleine Ebonitstücke über die beiden Condensatorplatten geschoben, welche durch ihren knapp passenden Einschnitt die beiden Condensatorplatten mit mässigem Druck zusammenpressen und ermöglichen, den Condensator in beliebiger Lage



zu verwenden, z. B. auch so, dass die Condensatorplatten vertical stehen. Zu letzterem Zwecke trägt die *eine* Condensatorplatte an ihrer Aussenseite in der Mitte eine Schraube, oder ein Muttergewinde, mit Hülfe dessen sie an einen Halter anzuschrauben ist. Die Figur zeigt z. B. die Anordnung bei dieser Lage des Condensators.

Ueber den Paralleldrähten ist ein 1 mm dicker Metallbügel *B* zu verschieben; derselbe trägt in der Mitte einen kleinen Senkel, der knapp über der Millimeterteilung des Holzmaassstabes spielt, und so die Stellung des Bügels *B* auf mindestens 1 mm genau abzulesen erlaubt. Damit dieser Bügel *B* eine Parallelverschiebung erfährt, kann er zur Führung zwei kleine Metallröhrchen an seinen Enden tragen, doch ist dies für die meisten Zwecke nicht nötig, da meistens die Lage des Bügels *B* nicht auf 1 mm genau bestimmt zu werden braucht.

Eine Vacuumröhre (ohne Elektroden) wird nun gegen die eine Metallplatte des Condensators geschoben in einer aus der Figur zu ersehenden Lage, die Secundärleitung in eine Stellung gebracht, in der sie von der Primärleitung inductiv erregt wird, und der Bügel B auf Resonanz eingestellt, was man am maximalen Leuchten der Vacuumröhre erkennt. Wenn man sich mit weniger Genauigkeit (die aber immer noch auf mindestens 2 Proc. geht) begnügen will, so braucht man anstatt der Vacuumröhre nur das Funkenspiel zwischen den beiden Platten des Condensators C zu beobachten, welches im Resonanzfalle bei $^1/_2$—1 mm Plattendifferenz von C stets einsetzt, wenn die inductive Erregung der Secundärleitung durch die Primärleitung nicht zu schwach gewählt wird. Diese Beobachtung des Funkenspieles kann auch im nicht verdunkelten Zimmer und im Freien geschehen, ist also für die Zwecke der drahtlosen Telegraphie besonders bequem.

Die Wellenlänge des Primärkreises ist aus der Formel zu berechnen (vgl. die vorstehende Arbeit von mir)

$$\lambda = 2\pi\sqrt{LC} + \frac{\pi}{3}\frac{a^2}{\sqrt{LC}}, \tag{1}$$

wobei a den Abstand des Bügels B vom Ende der Parallelleitung, welches am Condensator liegt, bedeutet, C die Capacität des Condensators, L die Selbstinduction der (rechteckigen) Secundärleitung. Es ist[1])

$$C = \frac{r^2}{4d} + \frac{r}{4\pi}\left(\text{lognat}\,\frac{16\pi r(d+\delta)}{d^2} - 1 + \frac{\delta}{d}\,\text{lognat}\,\frac{d+\delta}{\delta}\right), \tag{2}$$

wobei r den Radius der Condensatorplatten, d ihren Abstand, δ die Dicke der Condensatorplatten (am Rande) bedeutet. Letztere ist z. B. gleich 1 mm zu wählen (während die Condensatorplatten in der Mitte dicker sein können; sie sind zweckmässig mindestens 2 mm dick, damit sie sich nicht verbiegen).

Wählt man z. B. Condensatorplatten von 12 cm Durchmesser, d. h. $r = 6$, so ist (für $\delta = 1$ mm)

bei $d = 1$ mm: $C = 90 + 4 = 94$ cm,
„ $d = ^1/_2$ mm: $C = 180 + 4{,}6 = 184{,}6$ cm.

---

1) Die Correction wegen Vergrösserung der Capacität durch die drei Ebonitplättchen fällt unter 0,2 Proc.

Ferner ist (vgl. vorstehende Arbeit von mir)

$$(3) \qquad L = 2\,l\left(\text{lognat}\,\frac{b}{\varrho} - 1{,}31\,\frac{b}{a} + 1{,}06\left(\frac{b}{a}\right)^3\right),$$

wobei bedeutet: a den Abstand des Bügels B vom Ende der Leitung (längere Rechteckseite), b die Axendistanz beider Paralleldrähte (kürzere Rechteckseite), ϱ den Drahtradius (halbe Drahtdicke), l die Länge der ganzen, durch B abgegrenzten Secundärleitung, wobei (bei kurzen Längen a) Rücksicht zu nehmen ist darauf, dass die eine kürzere Rechteckseite der Leitung durch den Condensator C unterbrochen ist auf eine Distanz $d + 2\,\delta$; es ist also:

$$l = 2\,(a + b) - (d + 2\,\delta).$$

Für $b = 3$ cm, $\varrho = {}^1/_2$ mm erhält man z. B.

$$\text{lognat}\,\frac{b}{\varrho} = 4{,}09,$$

und:

a	L
10 cm	$2\,l$. 8,79 = 195 cm
100	$2\,l$. 4,05 = 1670
200	$2\,l$. 4,07 = 3305

Aus (1) berechnen sich daher die zu a zugehörigen λ wie folgt:

a	Mit $C = 94$ cm		Mit $C = 184{,}6$ cm	
	$\sqrt{LC}$	λ	$\sqrt{LC}$	λ
10 cm	135	848 cm	190	1192 cm
100	396	2515	555	3496
200	557	3572	780	4951

Man kann also durch Anwendung eines Condensators mit dem Plattenabstand ${}^1/_2$ mm ($C = 184{,}6$) *bequem Wellenlängen von 12—50 m messen.*

Will man noch längere Wellen messen, so kann man entweder grössere Condensatorplatten und eventuell längere Secundärleitung wählen, oder den Condensator mit dem Plattenabstand $d = {}^1/_2$ mm in Bäder tauchen von Flüssigkeiten, deren

Dielektricitätsconstanten man kennt. Zu dem Zw man den Condensator mit je einem Halter in ei Glasgefäss, und giesst die betreffende Flüssigkeit l Parallelleitung biegt man nach ihrem einen E schwacher Krümmung nach abwärts, sodass ihre E die oberen Ränder des Condensators *C* im Flüss federnd angelegt werden können. Dadurch wird induction der Secundärleitung nicht merkbar veränd Benutzung eines Wasserbades (Dielektricitätsconstant *können daher mit demselben Condensator Wellen bis Länge* gemessen werden.[1])

Bei Flüssigkeitsbädern muss man zur Beoba Funkenspiel im Resonanzfalle an den Condensatorpl aus dem Flüssigkeitsbade herausragende Drähte zwischen deren Enden das Funkenspiel in Luft zu ist.[2]) Oder man verwendet eine an eine Conden aussen angelegte Vacuumröhre.

Das die hier dargelegte Methode praktisch w wendbar ist und richtige Resultate liefert, habe i stehender Arbeit[3]) gezeigt, auch noch für Wellen Wellenlänge.

Giessen, Juni 1902.

---

1) Die Anwendung von Flüssigkeitsbädern ist natürli quem, um in einem Erreger die Wellenlänge in grossen Inter zu verändern, wie in vorstehender Arbeit gezeigt wurde.

2) Die Capacität der Drähte ist zu vernachlässigen ge des Condensators.

3) P. Drude, Ann. d. Phys. **9**. p. 598. 1902 (Wellen bis $\lambda = 12$ m und p. 332 (Wellen von $\lambda = 46$ m).

(Eingegangen 26. Juni 1902.)

6. *Ueber die von einem elliptisch schwingenden Ion emittirte und absorbirte Energie; von Max Planck.*

(Aus dem Jubelband für H. A. Lorentz, Arch. Néerl. p. 164. 1900, mitgeteilt vom Verfasser.)

Unter den Vorstellungen, welche man sich gegenwärtig von den Vorgängen bilden kann, die in den Centren der Emission und der Absorption der Licht- und Wärmestrahlung sich abspielen, besitzt durch ihre Einfachheit und Verwendbarkeit die grössten Vorzüge die namentlich von H. A. Lorentz ausgebildete Annahme, dass die Quelle aller Strahlungserscheinungen in schnellen Schwingungen discreter elektrisch geladener Teilchen, der Ionen oder Elektronen, besteht, welche ihre Schwingungsenergie durch Ausstrahlung dem umgebenden Aether mitteilen, und umgekehrt durch Absorption von ihm empfangen können. In den gewöhnlichen ponderabeln Körpern hat man sich diese schwingenden Ionen sehr nahe aneinanderliegend zu denken, sodass die unmittelbar benachbarten mit sehr bedeutenden Kräften aufeinander wirken werden. Aber die Fähigkeit eines schwingenden Ions, Energie zu emittiren und auffallende Strahlung zu absorbiren, ist ihrem Wesen nach nicht notwendig an das Vorhandensein benachbarter Ionen, sondern vielmehr an die Schwingungsvorgänge des Ions selbst gebunden; und wenn man auch aus der Emission und Absorption eines einzelnen Ions noch keineswegs unmittelbar auf die entsprechenden Grössen in einem System von dicht aneinander gelagerten Ionen schliessen kann, so dürfte es doch als Vorarbeit für die Behandlung zusammengesetzter Fälle nützlich sein, die quantitative Berechnung der von einem einzelnen schwingenden Ion emittirten und absorbirten Energie auszuführen.

Zunächst soll über die Schwingungsform des Ions gar keine specielle Annahme gemacht werden. Die einzige Voraussetzung, von der wir ausgehen, ist, dass das im Vacuum befindliche Ion, mit einem anderen ruhenden Ion von gleicher

Dr. H. Geissler Nachf. Franz Müller,

Bonn a. Rhein.

Wissenschaftliche Glasapparate und Präcisionsinstrumente.

Specialität:

Elektrische Röhren nach *Geissler, Crookes, Puluj, Hittorff, Arons, Lecher etc.* — **Spectralröhren** (Argon- u. Helium-Röhren). **Röntgen-Röhren.** — Braun'sche Kathodenstrahlröhren. Tesla-Röhren. — **Luftpumpen** nach *Geissler* und *Töpler-Hagen.* Rowland's Diffractionsgitter und Photogramme.

Feine Thermometer.

Katalog auf Verlangen.

Elektrische Scalenbeleuchtungs-Lampen,

eingeführt in den meisten Laboratorien,

empfiehlt: **Bayerische Glühlampen-Fabrik, G. m. b. H., München 12.**

Dr. Steeg & Reuter,

Optisches Institut,

Homburg v. d. Höhe.

Specialität:

Apparate und Präparate zur Polarisation, Interferenz, Beugung, Fluorescenz, Phosphorescenz des Lichts.

Orientirte Schliffe von Mineralien und künstl. Krystallen.

Präparate aus Kalkspath, Quarz, Steinsalz, Gyps und Glimmer.

Spectral-Apparate, Glasprismen und Linsen aller Art. — Röntgenschirme.

Photometer

Spectral-Apparate

Projektions-Apparate

Glas-Photogramme

Optisches Institut von **A. Krüss**

Inh.: Dr. Hugo Krüss HAMBURG.

Molecül sich nach aussen fortpflanzende elektromagnetische Welle an irgend einem Ort x, y, z, dessen Entfernung r vom Molecül gross ist gegen die Dimensionen desselben, zu irgend einer Zeit t gegeben durch die Componenten der elektrischen Kraft[1]):

$$\mathfrak{F}_x = \frac{\partial S}{\partial x} - \Delta\left(\frac{\mathfrak{m}_x}{r}\right), \quad \ldots$$

und der magnetischen Kraft:

$$(1) \qquad \begin{cases} \mathfrak{H}_x = \frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial}{\partial y}\frac{\mathfrak{m}_z}{r} - \frac{\partial}{\partial z}\frac{\mathfrak{m}_y}{r}\right) \\ \quad = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial}{\partial y}\frac{\dot{\mathfrak{m}}_z}{r} - \frac{\partial}{\partial z}\frac{\dot{\mathfrak{m}}_y}{r}\right), \ldots \end{cases}$$

Hierbei ist

$$(2) \qquad S = \frac{\partial}{\partial x}\frac{\mathfrak{m}_x}{r} + \frac{\partial}{\partial y}\frac{\mathfrak{m}_y}{r} + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\mathfrak{m}_z}{r}$$

und in $\mathfrak{m}_x$, $\mathfrak{m}_y$, $\mathfrak{m}_z$ ist, wie auch überall im Folgenden, statt des Argumentes t der Wert $t - r/V$ (V Lichtgeschwindigkeit) zu setzen, sodass jede dieser drei Grössen Function von $t - r/V$ ist.

Bedenkt man, dass:

$$\Delta\frac{\mathfrak{m}_x}{r} = \frac{1}{V^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\frac{\mathfrak{m}_x}{r} = \frac{1}{V^2}\frac{\ddot{\mathfrak{m}}_x}{r},$$

so kann man auch schreiben:

$$(3) \qquad \mathfrak{F}_x = \frac{\partial S}{\partial x} - \frac{1}{V^2}\frac{\ddot{\mathfrak{m}}_x}{r}, \ldots$$

und erkennt, dass in der Nähe des Dipols, wo die Glieder mit der ersten Potenz von r im Nenner gegen die mit höheren Potenzen verschwinden, die elektrische Kraft $\mathfrak{F}$ ein Potential hat, vom Werte:

$$-S = -\left(\mathfrak{m}_x\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x} + \mathfrak{m}_y\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y} + \mathfrak{m}_z\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\right)$$

herrührend von dem elektrischen Moment $\mathfrak{m}$ des Dipols.

---

1) H. A. Lorentz, l. c. p. 58, woselbst die Lösung für den allgemeineren Fall gegeben ist, dass das Molecül eine Translationsgeschwindigkeit $\mathfrak{p}$ besitzt.

Rudolf Loës,

Leipzig-Reudnitz,
Breitkopfstrasse 7,

liefert

Hochätzungen (Buchdruckklischés)

in Zink und Kupfer — Halbton und Strich
für ein- oder mehrfarbig bei höchster Vollendung.

Kunstdruckerei.

Ateliers für Zeichnung, Lithographie und Kartographie.

LOUIS WILLE

Am Gewandhaus **Leipzig** Am Reichsgericht
Uhren- und Chronometermacher
Präcisionsregleur.
Ständig 300 Uhren aller existirenden Arten
auf Lager.
Werkstatt für Neuarbeiten und Reparaturen.
Chronographen = antimagnet. Uhren.
Höchste Auszeichnungen nur eigener Arbeiten.
Goldene Medaille,
in- und ausländische Patente, Ehrendiplome.
71 amtliche Sternwartenprüfungszeugnisse I. Kl.

Platin-, Gold-, Silber-Abfälle

kauft zu höchsten Preisen
M. Broh,
Edelmetallschmelzer,
Berlin SO., Wrangelstrasse 4.
Bei Einsendung erfolgt Kasse postwendend franco!

Max Stuhl, Berlin.

Glastechnische Werkstätte,

jetzt

130 Friedrichstrasse 130

(früher Philippstr. 22)

Julius Peters, Berlin NW. 21, Thurmstr. 4.

Polarisations-Apparate

in allen Konstruktionen für wissenschaftl. u. technischen Bedarf.

Neu! *Neu!*

Calorimeter

nach Berthelot-Mahler,
verbessert nach Dr. Kroeker
(gesetzlich geschützt).

sich hier nun lediglich um die Berechnung der endgültig emittirten Energie handelt, so sind in dem Ausdruck von dE alle diejenigen Glieder wegzulassen, welche als vollständige Differentialquotienten der Zeit dargestellt werden können. Allerdings liegt in dieser Abspaltung einzelner Glieder eine gewisse Unbestimmtheit, aber die damit verbundene Willkür wird um so geringer, für je grössere Zeiten man die emittirte Energie berechnet. Bei der Licht- und Wärmestrahlung spielt dieselbe wohl niemals eine Rolle, da hier für die emittirte Energie immer nur solche Zeiten in Betracht kommen, die gegen die Dauer einer Schwingung ungeheuer gross sind.

Ersetzt man nun in dem letzten Ausdruck von dE die elektrische Kraft $\mathfrak{X}_x$, $\mathfrak{Y}_y$, $\mathfrak{Z}_z$ durch ihre in (3) angegebenen Werte, so erhält man hinter dem Integralzeichen zunächst das Glied:

$$\frac{\partial S}{\partial x}\left(\frac{\partial}{\partial r}\frac{\dot{\mathfrak{m}}_x}{r} - \dot{S}\frac{x}{r}\right) + \ldots,$$

welches sich bei näherer Untersuchung als ein vollständiger Differentialquotient nach der Zeit t herausstellt, und zwar als der Differentialquotient der Function:

$$\frac{1}{2r}\cdot\left\{\left(\frac{\partial}{\partial r}\frac{\mathfrak{m}_x}{r}\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial r}\frac{\mathfrak{m}_y}{r}\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial r}\frac{\mathfrak{m}_z}{r}\right)^2 - S^2\right\},$$

wie man auch durch Differentiation dieser Function nach t unter Berücksichtigung des Ausdruckes (2) von S erkennen kann.

Nach den obigen Ausführungen liefert dieses Glied keinen Beitrag zur emittirten Energie und kann daher weggelassen werden.

Der Rest von dE beträgt:

$$-\frac{dt}{4\pi V^2}\int d\sigma\left\{\frac{\dot{\mathfrak{m}}_x}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}\frac{\dot{\mathfrak{m}}_x}{r} - \dot{S}\frac{x}{r}\right) + \ldots\right\}.$$

Nun ist

$$\frac{\partial}{\partial r}\frac{\mathfrak{m}_x}{r} = -\frac{\mathfrak{m}_x}{r^2} - \frac{1}{V}\frac{\dot{\mathfrak{m}}_x}{r}.$$

Folglich:

$$\frac{\partial}{\partial r}\frac{\dot{\mathfrak{m}}_x}{r} = -\frac{\dot{\mathfrak{m}}_x}{r^2} - \frac{1}{V}\frac{\ddot{\mathfrak{m}}_x}{r}, \tag{4}$$

PARIS 1900
GRAND PRIX
Illustrirte Preislisten gratis.

Präcisions-Reisszeuge
Astronomische Uhren, Compensationspendel.
Clemens Riefler
Fabrik mathemat. Instrumente
Nesselwang u. München.
Gegründet 1841.

Physikalisch-mechanisches Institut
von Prof. Dr. M. Th. Edelmann in München.
Präcisions-Messapparate im Bereiche von Elektrizität, Erdmagnetismus, Elektrotechnik etc.
(Preisverzeichniss, reich illustrirt, gratis.)

Otto Wolff, Werkstatt für elektrische Messinstrumente.
Berlin W., Carlsbad 15.

Spezialität seit 1890:
Präcisions-Widerstände a. Manganin
nach der Methode der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.
(Vergl. Zeitschrift für Instrumentenkunde, Juli 1889, Januar 1890, Nov.-Dezember 1896.)

Normal-Widerstände von 0,0001—10000 Ohm. — Abzweig-Widerstände von 1—0,00001 Ohm mit Petroleum- oder Luftkühlung, für Strommessung bis 5000 Amp. — Einstöpsel-, Wheatstone'sche Brücken, Thomson'sche Doppelbrücken für alle Messbereiche, mit Stöpsel- oder Kurbelschaltung, in jeder gewünschten Ausführung. — Kompensations-Apparate für genaue Spannungsmessung in 6 Modellen. — Normal-Elemente, beglaubigt von der Physik.-Techn. Reichsanstalt. — Sämtliche Widerstände auf Wunsch als Präcisionswiderstände beglaubigt. — Vorrathslager von Manganin-Draht und -Blech von der Isabellenhütte in Dillenburg.

— *Illustrierte Preisliste.* —

C. KIRST & Co.

Lithograph. Kunstanstalt u. Steindruckerei
LEIPZIG

liefern **Buntdruck-Tafeln** für wissenschaftliche und technologische Werke und Zeitschriften, **Clichés jeder Art, moderne Reklame-Plakate, Wandkarten** und **Pläne**, sowie alle Druckarbeiten in sachgemässer, sorgfältigster Ausführung.

Entfernung von dem entgegengesetzt geladenen als ruhend angenommenen Ion gegeben ist, so wird die Ausstrahlung in der Richtung r bedingt durch die senkrecht zu r genommene Componente der Beschleunigung des beweglichen Ions.

Zur Berechnung der Gesamtemission setzen wir den Winkel, welchen die Richtung des Vectors $\ddot{\mathfrak{m}}$ mit r bildet, gleich ϑ, und

$$d\sigma = r^2 \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi.$$

Dann folgt für die ganze in der Zeit dt vom schwingenden Ion emittirte Energie:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{dt}{4\pi V^3} \displaystyle\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, \ddot{\mathfrak{m}}^2 \sin^2\vartheta = \frac{2}{3} \frac{dt}{V^3} \ddot{\mathfrak{m}}^2 \\ \qquad\qquad = \frac{2}{3} \frac{dt}{V^3} (\ddot{\mathfrak{m}}_x^2 + \ddot{\mathfrak{m}}_y^2 + \ddot{\mathfrak{m}}_z^2). \end{array} \right.$$

Die nach allen Richtungen emittirte Energie setzt sich also additiv zusammen aus den von den drei linearen Schwingungen $\mathfrak{m}_x$, $\mathfrak{m}_y$, $\mathfrak{m}_z$ emittirten Energien.

Vorstehendes Resultat wird sich jedenfalls noch leichter ableiten lassen, wenn man statt der rechtwinkligen Coordinaten x, y, z von vornherein Polarcoordinaten benutzt.

Absorbirte Energie.

Wenn das betrachtete Ion von einer im umgebenden Felde fortschreitenden elektromagnetischen Welle getroffen wird, so wird auf seine Ladung eine Kraft ausgeübt und dadurch Energie übertragen werden. Diese Energie, welche den Schwingungen des Ions zugeführt wird, geht der erregenden, primären Welle verloren und ist daher als von dem Ion absorbirt zu bezeichnen. Die Berechnung derselben ist sehr einfach. Nennen wir jetzt $\mathfrak{F}_x$, $\mathfrak{F}_y$, $\mathfrak{F}_z$ die Componenten der elektrischen Kraft der erregenden Welle am Orte des Ions, wobei wir wieder voraussetzen, dass die Dimensionen der Bahn des Ions so klein sind, dass diese Grössen von ihr nicht abhängen, so ist die Arbeit, welche die erregende Welle an dem bewegten Ion in der Zeit dt leistet, nach unserer bisherigen Bezeichnung:

$$(6) \qquad (\mathfrak{F}_x \dot{\mathfrak{m}}_x + \mathfrak{F}_y \dot{\mathfrak{m}}_y + \mathfrak{F}_z \dot{\mathfrak{m}}_z) \, dt$$

und dies daher auch die von dem bewegten Ion in der Zeit dt absorbirte Energie. In der Licht- und Wärmestrahlung wird

Alt, Eberhardt & Jäger,

Ilmenau (Thüringen).

Eigene Hohlglashütte, Lampenbläserei, Glasschleiferei, Holzwarenfabrik, Mechan. Werkstatt, Schriftmalerei u. Emaillir-Anstalt.

Glas-Apparate,
Instrumente und Utensilien
in bekannter **bester** Ausführung
für alle Gebiete der Chemie, Elektrochemie, Physik, Wissenschaft und Technik.

Chemische Thermometer
für niedrigste und höchste Temperaturen.

Normal-Aräometer
für alle speciellen Flüssigkeiten in **feinster Herstellung.**

Geaichte chemische Messgeräthe (K. K. N. Aichungs-commission).

Glasröhren und Stäbe
in den verschiedensten Formen für alle Zwecke.

Einrichtungen von Laboratorien
für höhere Lehranstalten, Universitäten, Schulen, Patentlaboratorien der chemischen Grossbetriebe.

Eigenes chemisches Laboratorium.
Specialliste auf Wunsch.

Fabrik-Marke.

Emil Gundelach, Gehlberg i. Thüringen.

Glashütte mit Regenerativ-Gasofen. **Glasbläserei** mit eigener Gasanstalt.

Schleiferei. Tischlerei. Dampfbetrieb.

Röhren, Kolben, Bechergläser, Exsiccatorschalen etc. aus Glas von hohem Widerstand gegen chemische Agentien und gegen Temperaturwechsel.

Sämmtliche Glasapparate und Instrumente für wissenschaftliches und technisches Gebrauch.

Doppelwandige Flaschen nach Dewar
für flüssige Luft, versilbert und unversilbert.

Elektrische Vacuumröhren nach *Geissler, Crookes, Hittorf, Tesla, Moore* etc.,
speciell:

Röntgenröhren von hervorragender Qualität.

(Röntgenröhren für Wehnelt-Unterbrecher, D.R.P. No. 100440, Röntgenröhren mit Regenerirvorrichtung, D.R.P. No. 101080)

Bis jetzt wurden über 30000 Stück Röntgenröhren gefertigt.

Die Firma besteht seit 1852.

folgende Rechnung. Die in der Zeit T einer Schwingung verlorene Schwingungsenergie beträgt:

$$-\left[\frac{K}{2}(\mathfrak{m}_x^2+\mathfrak{m}_y^2+\mathfrak{m}_z^2)+\frac{L}{2}(\dot{\mathfrak{m}}_x^2+\dot{\mathfrak{m}}_y^2+\dot{\mathfrak{m}}_z^2)\right]_t^{t+T}$$

$$=-\int_t^{t+T}(K\mathfrak{m}_x\dot{\mathfrak{m}}_x+\ldots+L\dot{\mathfrak{m}}_x\ddot{\mathfrak{m}}_x+\ldots)\,dt$$

und nach (7):

$$=\int_t^{t+T}M(\dot{\mathfrak{m}}_x^2+\ldots)\,dt.$$

Andererseits ist nach (5) die in der Zeit einer Periode emittirte Energie:

$$\tfrac{2}{3}\int_t^{t+T}\frac{dt}{V^3}(\ddot{\mathfrak{m}}_x^2+\ldots),$$

oder durch partielle Integration:

$$-\tfrac{2}{3}\int_t^{t+T}\frac{dt}{V^3}(\dot{\mathfrak{m}}_x\dddot{\mathfrak{m}}_x+\ldots),$$

oder, da nach (7) angenähert:

$$\dddot{\mathfrak{m}}_x=-\frac{K}{L}\dot{\mathfrak{m}}_x.$$

$$\tfrac{2}{3}\int_t^{t+T}\frac{dt}{V^3}\frac{K}{L}(\dot{\mathfrak{m}}_x^2+\ldots).$$

Da nun die Dämpfung nur durch die Emission bedingt sein soll, so ist dies zugleich auch die verlorene Schwingungsenergie, und daher:

$$M=\tfrac{2}{3}\cdot\frac{1}{V^3}\cdot\frac{K}{L}.$$

Die Schwingungsgleichung lautet mithin:

$$K\mathfrak{m}_x+L\ddot{\mathfrak{m}}_x+\frac{2K}{3V^3L}\dot{\mathfrak{m}}_x=0,\ \ldots$$

Die ausdrücklich eingeführte Voraussetzung, dass das Dämpfungsglied klein sein soll gegen jedes der beiden anderen Glieder, erfordert, dass

$$K \text{ klein gegen } V^6L^3.$$

GEORG WESTPHAL,

Celle (Hannover).

Mechanisches Institut.

Waagen und Gewichte für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

Verlag von ***Johann Ambrosius Barth in Leipzig.***

DIE

ELEKTRIZITÄT IN GASEN.

Von

Dr. Johannes Stark,

Privatdozent der Physik an der Universität Göttingen.

8°. XXVIII, 509 Seiten. Mit 144 Abbildungen.

broch. ℳ 12.—, geb. ℳ 13.—.

Aus dem Vorwort. Das vorliegende Buch stellt übersichtlich alle elektrischen Erscheinungen in Gasen zusammen, soweit sie bis zu Anfang des Jahres 1902 Gegenstand der Untersuchung waren. Hierfür war der Zeitpunkt gekommen. Denn in den letzten Jahren sind über das behandelte Gebiet so viele und zuverlässige Untersuchungen erschienen, daß ein gewisser Abschluß der experimentellen Forschung gewonnen ist. Dazu hat sich die Theorie der Erscheinungen soweit geklärt, erweitert und zur allgemeinen Geltung gebracht, daß für längere Zeit keine umstürzenden Wandlungen zu erwarten sind. — Die Litteratur ist, soweit sie dem Verfasser zugänglich war, bis zum Anfang des Jahres 1902 berücksichtigt. Um Geschlossenheit in der Entwickelung des Stoffes, um eine Übersicht über das riesige Gebiet zu gewinnen und die Handlichkeit des Buches nicht zu gefährden, mußte davon abgesehen werden, einzelne Arbeiten zu besprechen. Die Angabe, daß ungefähr 2400 Stellen aus einzelnen Abhandlungen zur Verarbeitung kamen, mag dies rechtfertigen.

Das Buch ist geschrieben für den Physiker, Mathematiker, Chemiker, Ingenieur und den weiterstrebenden Studierenden der Naturwissenschaften.

7. *Ueber die Verteilung der Energie zwischen Aether und Materie;* von *Max Planck.*

(Aus dem Jubelband für J. Bosscha, Arch. Néerl. p. 55. 1901, mitgeteilt vom Verf.)

Vor kurzem habe ich aus der Theorie der elektromagnetischen Strahlung eine Beziehung abgeleitet, welche das absolute Gewicht eines ponderabeln Molecüles, sowie auch die absolute elektrische Ladung eines Ions oder Elektrons mit derselben Genauigkeit zu berechnen gestattet, mit welcher die universellen Constanten der Wärmestrahlung eines schwarzen Körpers gemessen sind.[1]) Der physikalische Sinn dieser Beziehung besteht kurz gesagt in der Angabe eines allgemeinen Gesetzes, welches die Verteilung der Energie im stationären Zustand zwischen Aether und Materie regelt. Dass überhaupt in einem mit elektromagnetischer und mechanischer Energie ausgestatteten, nach aussen vollständig abgeschlossenen System im Laufe der Zeit eine ganz bestimmte Energieverteilung eintreten muss, folgt unmittelbar aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, unabhängig von jeder speciellen Annahme über die Einzelheiten der Bewegungs- und der Strahlungsvorgänge. Wie man aber das Gesetz dieser stationären Energieverteilung wirklich finden kann, darüber möchte ich im Folgenden, im Anschluss an meine genannte Arbeit, einige nähere Ausführungen machen, wobei es im Interesse einer zusammenhängenden Darstellung gestattet sein möge, manches schon Bekannte zu wiederholen.

Eins der wichtigsten Mittel zum tieferen Eindringen in die Eigentümlichkeiten physikalischer und chemischer Vorgänge

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 4. p. 564. 1901.

von der theoretischen Seite her beruht auf einer g
weiterung bez. Verallgemeinerung der Bedingung
wir als charakteristisch für den Zustand eines
Systems ansehen. Die der wirklichen Beobachtung u
zugänglichen Zustände repräsentiren nach dieser
nur ganz specielle, durch besondere Eigenschaften
nete Fälle unter viel zahlreicheren und viel allgem
ständen, die in der Natur von vornherein ebensog
sind, die sich aber der Beobachtung nicht, oder nich
darbieten. Schon die reine Thermodynamik biete
genug von solchen Zuständen, die man dort als „
„theoretisch" zu bezeichnen pflegt. Nehmen wir
chemisch vollkommen definirtes ruhendes Gas v
mässiger Dichte und Temperatur, so wird der Zust
Regel durch Masse, Volumen und Temperatur als
anzunehmen sein. Aber in manchen Fällen ist es
den Begriff des Zustandes noch allgemeiner zu fass
z. B. das Gas teilweise Dissociation erleidet, wie
superoxyd N_2O_4, welches sich in zwei Molecüle N(
so ist der Zustand, soweit er sich der Messung
immer noch vollkommen bestimmt durch Masse, Vol
Temperatur, aber dennoch betrachtet man in der Theo
diesem Zustand, dem thermodynamischen Gleichgewich
noch ganz andere, viel allgemeinere Zustände, nämli
welche bei gegebener Masse, Volumen und Tempe
Gases noch einen ganz willkürlich gewählten Dissocia
aufweisen, obwohl dieselben direct gar nicht zu b
sind. In jedem dieser theoretischen Zustände ist d
des Gases durch das Volumen, die Temperatur und d
ciationsgrad nach dem Dalton'schen und dem Av
schen Satze bestimmt, und der Gleichgewichtszusta
sprechend einem bestimmten Dissociationsgrad und e
stimmten Druck, geht aus ihnen erst durch eine
besondere Bedingung, nämlich durch die des Minim
freien Energie hervor. Der Vorteil dieser Betrachtu
beruht darauf, dass man auf diesem Wege zu einer
rischen, mit der Erfahrung vergleichbaren Gesetz für
hängigkeit des Druckes und des Dissociationsgrades
Dichte und der Temperatur gelangt.

Zu den beschriebenen rein theoretischen Zuständen gehören unter anderem auch diejenigen, welche entstehen, wenn man eine Lösung: fest, flüssig oder gasförmig, durch passende Erwärmung und Volumenvergrösserung ohne jede chemische Veränderung in den idealen Gaszustand übergehen lässt, welchen Process ich früher benutzt habe, um den vollständigen Ausdruck der Entropie und damit die thermodynamischen Eigenschaften einer verdünnten Lösung herzuleiten.[1])

Noch weiter in der bezeichneten Richtung geht die kinetische Theorie der Gase, auf die ich jetzt näher eingehen möchte, obwohl das Wesentliche der folgenden Bemerkungen durch die Forschungen von L. Boltzmann schon seit langer Zeit bekannt ist.[2]) Der Zustand eines bestimmten aus einfachen Atomen bestehenden, in einem bestimmten Raum eingeschlossenen Gasquantums ist nach der kinetischen Theorie noch nicht bestimmt durch die gesamte ihm mitgeteilte kinetische Energie, sondern erst durch die vollständige Kenntnis der Raum- und der Geschwindigkeitsverteilung, d. h. durch die Angabe der Zahl der Atome, deren Coordinaten und Geschwindigkeitscomponenten je zwischen zwei bestimmten Grenzen liegen. Für den der Beobachtung zugänglichen stationären Zustand besteht allerdings nur eine ganz bestimmte Raumverteilung, nämlich die gleichmässige, und eine ganz bestimmte Geschwindigkeitsverteilung, nämlich die Maxwell'sche, aber im allgemeinen kann man das Verteilungsgesetz, sowohl in Bezug auf den Raum als auch in Bezug auf die Geschwindigkeit, gänzlich willkürlich annehmen, und erst wenn dieses Gesetz gegeben ist, darf man den Zustand des Gases als vollkommen bestimmt ansehen. Jedem solchen beliebig gegebenen Zustand entspricht eine bestimmte Entropie, und das Maximum der Entropie liefert nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die Bedingungen des stationären Zustandes. Daher kommt für die Auffindung des letzteren alles darauf an, den allgemeinen Ausdruck der Entropie des Gases für irgend einen Zustand desselben zu kennen.

---

1) M. Planck, Wied. Ann. 32. p. 488. 1887.

2) L. Boltzmann, hauptsächlich Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien (II.) 76. p. 373. 1877.

Es giebt nun, wie Boltzmann gezeigt hat, einen einfachen Satz, der für jeden beliebig gegebenen Zustand eines Gases, d. h. für jedes beliebig gegebene Gesetz der Verteilung und der Geschwindigkeitsverteilung die Entropie bestimmt gestattet, und der daher im Grunde als eine Erweiterung der Definition der Entropie über das Gebiet der reinen Wärmedynamik hinaus in das der kinetischen Gastheorie zu betrachten ist. Bedenkt man nämlich, dass von vornherein die Möglichkeit jedes einzelne Atom des Gases jeden beliebigen Ort innerhalb des gegebenen Volumens einzunehmen und jede beliebige Geschwindigkeit nach jeder beliebigen Richtung zu besitzen vermag, so erhellt, dass ein bestimmtes, willkürlich vorgegebenes Verteilungsgesetz der Atome im allgemeinen auf sehr verschiedene Weise zu stande kommen kann, je nachdem ein einzelnes ins Auge gefasstes Atom diesem oder jenem Raum- und Geschwindigkeitsintervall angehört. Man denke sich das ganze Raumgebiet (Volumen des Gases) und das ganze Geschwindigkeitsgebiet (für jede der drei Geschwindigkeitscomponenten das Intervall von $-\infty$ bis $+\infty$)[1] in gleiche kleine Teile zerlegt; dann bildet die Combination eines Tripels der dreifach vielen Raumelemente mit einem Tripel der dreifach vielen Geschwindigkeitselemente ein „Complexionselementargebiet“ des Raumes und der Geschwindigkeiten. Das gesamte Verteilungsgesetz, mithin der Zustand des Gases, ist dann charakterisirt durch die Angabe der Zahl der Atome, welche sich auf jedes der vorhandenen Elementargebiete entfallen. Nennt man eine specielle Verteilung, bei welcher jedem einzelnen Atome ein ganz bestimmtes Elementargebiet zugewiesen ist, eine „Complexion“, so umfasst der durch das vorgegebene Verteilungsgesetz bestimmte Zustand des Gases im allgemeinen eine sehr grosse, aber bestimmt angebbare Anzahl verschiedenen Complexionen. Die Entropie S des Gases im beliebig gegebenen Zustand ist nun nach dem Boltzmann'schen Satze bis auf eine willkürlich zu wählende additive Constante proportional dem natürlichen Logarithmus

1) Streng genommen sind die Grenzen des Geschwindigkeitsgebietes nicht unendlich, sondern durch den vorgeschriebenen Wert der Energie des Gases beschränkt.

Zahl $\mathfrak{P}$ der diesem Zustand entsprechenden verschiedenen Complexionen:

$$S = k \log \mathfrak{P} + \text{const.}$$

Die Proportionalitätsconstante k hängt von der Einheit ab, mit welcher man die Temperatur misst. Würde man die Temperatur eines Gases direct gleich der mittleren Energie eines Atoms setzen, so wäre $k = \frac{3}{2}$. Da aber die Einheit der Temperatur durch die conventionelle Festsetzung geregelt ist, dass der Abstand des Siedepunktes vom Gefrierpunkt für Wasser gleich 100, so ist die Constante k von der Dimension einer Energie dividirt durch eine Temperatur.

Um den angeführten Satz noch in etwas anderer Weise, als es Boltzmann gethan hat, zu illustriren, berechnen wir als Beispiel die Entropie eines Gases für einen fingirten Fall. Es seien zehn Atome vorhanden und sieben Elementargebiete des Raumes und der Geschwindigkeit. Das den Zustand des Gases bestimmende Verteilungsgesetz sei nun derart gegeben, dass von den zehn Atomen

1	Atom	im	1. Elementargebiet
2	Atome	„	2. „
0	„	„	3. „
0	„	„	4. „
1	Atom	„	5. „
4	Atome	„	6. „
2	„	„	7. „

liegen.

Dann ist zunächst die Zahl $\mathfrak{P}$ der verschiedenen Complexionen zu berechnen, welche das gegebene Verteilungsgesetz liefern. Jede einzelne Complexion lässt sich offenbar in folgender Weise durch ein Ziffernbild versinnlichen. Wir bezeichnen die einzelnen Atome mit den Ziffern 1—10, und schreiben diese Ziffern der Reihe nach nebeneinander. Um nun eine bestimmte Complexion auszudrücken, setzen wir unter jede Atomziffer die Nummer desjenigen Elementargebietes, welchem das betreffende Atom bei dieser Complexion angehört, also z. B.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6	1	7	5	6	2	2	6	6	7

Hier kommt die Nummer 1 einmal, die Nu
mal, die Nummer 3 und 4 keinmal, die Numm
die Nummer 6 viermal und die Nummer 7 zweima
wie es im Verteilungsgesetz vorgeschrieben ist.
plexion besitzt, wie man sieht, ihr besonderes Zif
die Anzahl aller möglichen verschiedenen Comp
daher gleich der Anzahl aller möglichen verschied
bilder, d. h. gleich der Zahl der Permutationen v
menten, unter denen vier von einer Art, zwei von e
Art, und zwei von einer dritten Art einander gleich

$$\mathfrak{W} = \frac{10!}{1!2!0!0!1!4!2!} = 37\,800.$$

Daher ist die Entropie des Gases in dem geg
stand:

$$S = k \log 37\,800 + \text{const.}$$

Nach dem Schema dieser Berechnung lässt sich
allgemeine Ausdruck für die Entropie eines aus
bestehenden Gases in einem beliebig gegebenen Z
leiten. Sei die Zahl der Atome, deren Coordinate
schwindigkeitscomponenten zwischen den Werten:

$$x \text{ und } x + dx, \quad y \text{ und } y + dy, \quad z \text{ und } z +$$

$$\xi \text{ „ } \xi + d\xi, \quad \eta \text{ „ } \eta + d\eta, \quad \zeta \text{ „ } \zeta +$$

liegen, gegeben durch den Ausdruck:

$$f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta)\, dx\, dy\, dz\, d\xi\, d\eta\, d\zeta,$$

wobei

$$dx\, dy\, dz\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = d\sigma$$

die Grösse eines Elementargebietes der Coordinate
schwindigkeiten bezeichnet, so ist durch die Fun
Zustand des Gases bestimmt. Die Anzahl der mög
schiedenen Complexionen ist dann, wie oben:

$$\mathfrak{W} = \frac{N!}{\Pi(f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta)\, d\sigma)!},$$

wobei das Zeichen Π das Product über alle Elementargebiete $d\sigma$ bedeutet. Die Entropie des Gases ergiebt sich dabei, unter besonderer Berücksichtigung des Umstandes, dass in einem Elementargebiete sich immer noch viele Atome befinden und dass alle Elementargebiete gleich gross sind, zu:[1])

$$S = k \log \mathfrak{W} + \text{const.},$$

$$S = \text{const.} - k \int f . \log f . d\sigma .$$

Zur Prüfung der allgemeinen Zulässigkeit dieses Ausdruckes und zugleich zur Bestimmung der Constanten k dient die Berechnung von S für den stationären Zustand des Gases und Identificirung dieser Grösse mit der aus der Thermodynamik bekannten Clausius'schen Entropie.

Das Gesetz der stationären Raum- und Geschwindigkeitsverteilung wird durch diejenige Function f ausgedrückt, welche die Entropie S bei gegebener Atomzahl:

$$N = \int f d\sigma ,$$

gegebenem Gesamtvolumen V, und gegebener Gesamtenergie:

$$U = \frac{m}{2} \int (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) f d\sigma$$

(m Masse eines Atomes) zu einem Maximum macht. Diese Bedingung ergiebt nach den Regeln der Variationsrechnung:

$$f = \alpha . e^{-\beta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)},$$

wobei wegen der gegebenen Werte von N, V und U:

$$\alpha = \frac{N}{V} \cdot \left(\frac{3 m N}{4 \pi U} \right)^{3/2},$$

$$\beta = \frac{3 m N}{4 U},$$

und daraus folgt der Maximalwert von S:

$$S = \text{const.} + k N (\tfrac{3}{2} \log U + \log V).$$

1) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie 1. p. 42. 1896.

Nun ist andererseits die thermodynamisch defi
eines im Gleichgewichtszustand befindlichen, aus
bestehenden Gases vom Volumen V und der Te

$$S = \text{const.} + n(c_v \log \vartheta + R \log V).$$

R bedeutet die sogenannte absolute Gasconsta
für O = 16), c_v die Wärmecapacität eines g-Ato
stantem Volumen im mechanischen Maasse. Da
ϑ proportional U, und zweitens bei einatomigen

$$c_v : R = 3 : 2,$$

so findet absolute Uebereinstimmung zwischen bei
für S statt, wenn gesetzt wird:

$$n R = k N.$$

Bezeichnen wir also das von der Natur des
hängige Verhältnis der Masse eines Atomes zur
g-Atomes mit ω, so ist:

$$\frac{n}{N} = \omega,$$

$$k = \omega R$$

und der allgemeine Ausdruck für die Entropie,
nischem Maasse, wird:

$$S = \omega R \log \mathfrak{W} + \text{const.}$$

Solange ω unbekannt ist, lassen sich die
toren ω und $\log \mathfrak{W}$ nicht einzeln berechnen, sond
Product.

Eine besondere Anschaulichkeit gewinnt die
Entropie durch die Einführung des Begriffes der
lichkeit. Da nämlich die Zahl $\mathfrak{W}$ aller möglichen ve
Complexionen, welche einem bestimmten Zustand
zugleich die Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes
kann man allgemein sagen, dass die Entropie d
irgend einem Zustand ein Maass ist für die Wah

keit dieses Zustandes, und dass der stationäre Zustand durch den grössten Wert der Wahrscheinlichkeit ausgezeichnet ist.

Gehen wir nun von der kinetischen Gastheorie zur Theorie der Wärmestrahlung über, die wir als einen elektromagnetischen Vorgang auffassen, so treffen wir in gewissem Sinn ganz ähnliche Verhältnisse an. Auch hier hat es sich für die Ableitung des stationären Strahlungszustandes von Vorteil erwiesen, zunächst von viel allgemeineren Zuständen auszugehen, die durch ganz beliebige Verteilungen der elektromagnetischen Energie charakterisirt sind, sowohl im frei durchstrahlten Felde (Vacuum) als auch in mitschwingenden, absorbirenden und emittirenden Resonatoren, deren Schwingungsenergie wir der Einfachheit halber auch mit zur elektromagnetischen Energie rechnen wollen. Jedem solchen durch eine willkürlich vorgeschriebene Energieverteilung definirten Zustand entspricht eine bestimmte Entropie, und das Maximum dieser Entropie ergiebt den Zustand der stationären, sogenannten normalen Energieverteilung, wie sie im Spectrum eines schwarzen Körpers auftritt. Der allgemeine Ausdruck der Entropie lässt sich durch ein dem oben geschilderten ganz ähnliches Wahrscheinlichkeitsverfahren finden. Wir betrachten im Folgenden nur die Verteilung der Energie auf einzelne, und zwar lineare Resonatoren von bestimmter Eigenperiode. Es seien N_1, N_2, N_3, ... die Zahlen der im ganzen vorhandenen Resonatoren, je mit der Eigenperiode ν_1, ν_2, ν_3, ..., und die Energieverteilung unter ihnen sei in der Art vorgeschrieben, dass auf jede einzelne Gattung, d. h. auf die Resonatoren je einer Eigenperiode, eine nach Willkür bestimmte Schwingungsenergie U_1, U_2, U_3, ... entfällt. Dann entspricht der Verteilung der Energie U_1 auf die N_1 Resonatoren der ersten Gattung eine in ganz bestimmter Weise[1]) zu berechnende Anzahl von möglichen Complexionen $\mathfrak{R}_1$, ebenso der Verteilung der Energie U_2 auf die N_2 Resonatoren der zweiten Gattung eine bestimmte Complexionszahl $\mathfrak{R}_2$ etc., sodass, da jede Com-

1) M. Planck, Verhandl. d. Deutsch. physik. Gesellsch. 2. p. 239. 1900 oder Ann. d. Phys. 4. p. 557. 1901.

plexion innerhalb einer Resonatorgattung mit ... anderen innerhalb einer anderen Gattung ... kann, die gesamte vorgeschriebene Energieverte...

$$\mathfrak{R}_1 . \mathfrak{R}_2 . \mathfrak{R}_3 \ldots = \mathfrak{R}$$

verschiedene Arten zu stande kommen kann.

Auch hier hat sich nun wieder der Satz ... wiesen, dass in jedem Falle die Entropie des ... geschriebene Energieverteilung definirten Zust... eine willkürliche additive Constante proportional ... lichen Logarithmus der dem Zustand entsprech... zahl von Complexionen:

$$S = k \log \mathfrak{R} + \text{const.},$$

wobei

$$k = 1{,}346 . 10^{-16} \frac{\text{Erg}}{\text{Grad}}.$$

Daher giebt auch hier die Entropie durc... ein Maass für die Wahrscheinlichkeit irgend ... vorgenommenen Verteilung, und der Zustand d... Verteilung ist unter allen anderen durch die ... scheinlichkeit ausgezeichnet.

Nachdem wir nun einerseits die Verteilun... nischen Energie zwischen bewegten Atomen, an... Verteilung der elektromagnetischen Energie zwisch... den Resonatoren erörtert haben, wenden wir ... schliesslich zu der Frage nach der stationären ... Energie in einem System, welches sowohl mecha... Atome, als auch elektromagnetisch schwingend... enthält[1]), und kehren somit zurück zu dem im T... handlung bezeichneten Problem der Energieverte... Aether und Materie. Es frägt sich also, welc... der gesamten Energie eines nach aussen voll... schlossenen Systems in dem vom zweiten H...

1) Die Frage, ob die Resonatoren mit den Atome... kann hier ganz offen bleiben.

Wärmetheorie geforderten stationären Endzustand als mechanische Energie im Sinne der kinetischen Gastheorie, welcher Bruchteil als elektromagnetische Energie im Sinne der elektromagnetischen Strahlungstheorie auftritt.

Selbstverständlich können wir auch hier wieder zunächst von einer ganz beliebigen Verteilung ausgehen. Jedem Zustand, welcher durch eine willkürlich vorgeschriebene Raum- und Geschwindigkeitsverteilung zwischen den Atomen und Energieverteilung zwischen den Resonatoren bestimmt ist, wird eine ganz bestimmte Gesamtentropie entsprechen, und diese Gesamtentropie wird gegeben sein durch die Summe:

$$S = \omega R \log \mathfrak{P} + k \log \mathfrak{R} + \text{const.},$$

wobei der erste Summand die oben behandelte mechanische Entropie, der zweite die elektromagnetische Entropie vorstellt, welche Grössen beide nach Maassgabe der oben gemachten Auseinandersetzungen in ganz bestimmter Weise durch Zählung der entsprechenden Complexionen zu berechnen sind, da ja der Verteilungszustand als vollständig bekannt angenommen ist. Nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie wird dann unter allen bei einer bestimmten Gesamtenergie des Systems überhaupt möglichen Zuständen der stationäre Zustand durch das Maximum von S ausgezeichnet sein.

Nun haben wir oben gesehen, dass die mechanische Entropie eines Gases in irgend einem Zustand ganz allgemein ein Maass der Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes darstellt, ferner dass genau dasselbe gilt für die elektromagnetische Entropie eines Systems von Resonatoren. Da ist die Folgerung nicht abzuweisen, dass diese beiden an sich schon sehr allgemeinen, in zwei ganz verschiedenen Gebieten der Physik genau in gleicher Weise wiederkehrenden Beziehungen zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit einen gemeinsamen Ursprung haben, und dieser kann nur in folgendem vollständig allgemeinen Satze liegen:

Die Entropie eines Systems in irgend einem Zustand hängt nur ab von der Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes.

Dann würde zugleich auch der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, der Satz der Vermehrung der Entropie, welcher ja auch nicht bloss für ruhende und strahlende Wärme

einzeln, sondern ebenso für die Wechselwirkungs
gänge gilt, in jedem Falle eine direct anschaulich
bekommen, indem dann der thermodynamische G
zustand jedes Systems immer zugleich auch den
lichste Zustand desselben ist. Nimmt man aber
als richtig an — und ohne ihn dürfte meiner M
der Zusammenhang zwischen Entropie und Wahr
überhaupt nicht aufrecht zu erhalten sein — so f
Wert von S nur von dem Product der Comple
abhängen kann; denn da nach der elektromagnetis
der Strahlung die mechanischen und die elektro
Complexionen ganz unabhängig voneinander sind
Wahrscheinlichkeit des zusammengesetzten Zust
dem Product der Wahrscheinlichkeiten der einzeln
Es muss also gelten:

$$\omega R = k.$$

Dann ist:

$$S = k \log (\mathfrak{P}\, \mathfrak{R}) + \text{const.}$$

und der aus der Wärmestrahlung berechnete, oben
Wert von k gilt vollständig allgemein für die De
Entropie aus der Wahrscheinlichkeit, auch in der
Gastheorie. Die am Anfang aufgeworfene Frag
Verteilung der Energie zwischen Aether und Ma
wortet sich dann dahin, dass diejenige Verteilung
ist, welche die grösste Anzahl von Complexionen, n
und elektromagnetische zusammen genommen, z
Verallgemeinerung dieses Resultates auf mehrato
cüle, sowie auf die Strahlung im freien Aethe
complicirter gebaute Resonatoren dürfte keine
Schwierigkeiten mehr bieten, wenn auch die prakti
führung zum Teil noch unthunlich sein wird.

Aus der letzten Gleichung folgt:

$$\omega = \frac{k}{R} = \frac{1{,}346 \,.\, 10^{-16}}{8{,}31 \,.\, 10^{7}} = 1{,}62 \,.\, 10^{-24},$$

d. h. die Masse eines Atomes oder Molecül
$1{,}62 \,.\, 10^{-24}$ fache der Masse des g-Atomes oder g-

Das Elementarquantum der Elektricität, d. h. die elektrische Ladung eines einwertigen Ions, ergiebt sich hieraus, elektrostatisch gemessen, zu:

$$e = 1{,}62 \,.\, 10^{-24} \,.\, 9654 \,.\, 3 \,.\, 10^{10} = 4{,}69 \,.\, 10^{-10}.$$

Jede Verbesserung des Wertes der Strahlungsconstanten k wird nach dieser Theorie immer zugleich auch eine verfeinerte Messung des absoluten Gewichtes der Atome und der absoluten Grösse des elektrischen Elementarquantums darstellen.

(Eingegangen 20. Juli 1902.)

8. *Ueber die Elektricitätsleitung in Fl*
von P. Lenard.

1. Dass brennende Gase verhältnismässig gut Elektricität sind, besonders wenn sie gewisse Met halten, ist bekannt, und man pflegt den Vorgang tricitätsleitung gegenwärtig mit der Elektrolyse keiten in Parallele zu stellen. Obgleich nun kaum sein wird, dass die Leitung auch in den Flamm derungen positiver und negativer Elektricitätsträ so erscheint es doch fraglich, welcher Natur diese Träger hier seien.

Es soll im Vorliegenden eine Erscheinung werden, welche elektrische Wanderungen in Fl mittelbar sichtbar macht und die, obgleich sie leic bar ist, doch bisher nicht beachtet worden zu sei

2. Eine Bunsenflamme befinde sich zwischen calen, einander parallelen und entgegengesetzt Metallplatten, also in einem horizontal verlaufenden Felde. Bringt man dann, wie zum Zwecke der Spect eine Salzperle in die Flamme, so bemerkt man, da der Perle aus sich bildende, kometenförmige, farbig Dampfstreifen nicht, wie sonst, senkrecht nach obe schräg verläuft, und zwar ist er immer nach der Platte hin geneigt. Die Salze der Alkalien und I zeigen die Erscheinung ausgeprägt, doch ist sie anderen Stoffen zu beobachen (6). Die Neigung d streifens kann sehr gross werden, z. B. 45° übers

1) Die Literatur des Gegenstandes dürfte vollständig b sein in G. Wiedemann, Lehre von der Elektricität 4. Thomson, Recent Res. on Electricity and Magnetism 1893; Handbuch der Spectroskopie 2. 1902.

jedem Falle wird die Erscheinung bei abwechselndem Laden und Entladen der Elektrodenplatten sehr auffällig.

Steht die negative Platte in einiger Entfernung vom Flammensaum, so sieht man den farbig leuchtenden Dampf auch seitlich, aus der Flamme heraus, seinen Weg gegen diese Platte hin fortsetzen, wobei ihn ein Teil der Flamme selbst begleitet[1]), sodass diese einen seitlichen Fortsatz erhält, während sie im übrigen so ruhig und ungestört bleibt, wie ohne Einführung der Salzperle.

Eine Influenzmaschine genügt als Elektricitätsquelle, wenn die Platten nicht zu dicht an die Flamme gestellt sind, sodass sie nicht mehr als dunkelrot glühen; die Maschine muss dauernd im Gange gehalten werden und eine parallel zu den Platten geschaltete Funkenstrecke von etwa 1 mm Länge kann dazu dienen, übermässig hohe Ladungen, welche die Flamme unruhig machen würden, auszuschliessen. Besonders rein zeigt sich die Erscheinung bei Anwendung einer vielzelligen Accumulatorenbatterie; es können dann die Platten, oder besser feine Netze aus Platin, auch in den Flammenmantel selbst gestellt werden. Eine Spannung von etwa 2000 Volt erweist sich im letzteren Falle als zweckmässig.

Eine Wasserstoffflamme, klein aus feiner Platinspitze oder auch gross aus einem Bunsenbrenner kommend, kann die Leuchtgasflamme mit gutem Erfolge ersetzen. Auch im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse zeigt sich die Erscheinung, wenn auch hier, bei der grösseren Flammengeschwindigkeit, die Schiefe des Metalldampfstreifens viel geringer ausfällt, als in den anderen Flammen.

3. Die Erscheinung macht es leicht, die Wanderungen der leuchtenden, positiven Elektricitätsträger[2]) in der Flamme zu verfolgen und alle Einflüsse auf die Geschwindigkeit dieser

1) Dies scheint anzudeuten, dass ausser dem leuchtenden Metalldampfe, zugleich mit demselben, auch noch andere positive Träger in der Flamme auftreten (vgl. 7, 8).

2) Ihrer Wanderung nach enthalten die leuchtenden Metallatome überschüssige positive Elektricität, was auch Mangel an negativer Elektricität sein kann; der von Hrn. Zeeman gefundenen Erscheinung nach enthalten sie auch schwingende negative Elektricität. Es ist jedoch nicht notwendig anzunehmen, und es soll auch nicht behauptet werden (vgl. 8, 9, 10), dass beides gleichzeitig stattfinde.

Wanderung schnell zu erkennen. Einige Beispiele zeigen.

Führt man eine Kochsalzperle vorsichtig so Flammensaum heran, dass sie diesen eben zu fär so leuchtet zwar der Natriumdampf, ohne jedoc Falle irgendwie merklich zu wandern; der Dampfs senkrecht auf. Erst wenn die Perle in das Innere d mantels geführt wird, kommen, oft ruckweise p oben beschriebenen Wanderungserscheinungen zu s bei anderen Stoffen habe ich bemerkt, dass im Saum der Flamme die Wanderung fehlt, so b carbonat, Kupferchlorid, Selen, Borsäure, welche Mantel der Flamme eingeführt, Wanderung nach tiven Seite hin ergeben. Stoffe, wie die Verbin Erdalkalien, die überhaupt erst im Innern des mantels merklich verdampfen, zeigen jederzeit die

Aber auch in demselben Teil der Flamme jeder Stoff unter allen Umständen die gleiche W geschwindigkeit; dieselbe kann vielmehr durch ga Mengen fremder Stoffe sehr verändert werden. Be eine Perle von Natriumsilicat im Mantel der Fla beträgt die Schiefe des Dampfstreifens etwa 8°, das Heranführen eines kleinen Platinlöffelchens voll unterhalb der Perle an den Flammensaum, um so Schiefe auf etwa 30° zu bringen. Man kann ebens Salzsäure einem der unteren Luftlöcher des Brenn und sie abwechselnd von dort wieder entfernen, und geringe Wanderung in regelmässigem Wechsel zu Lässt man die Salzsäuremenge in der Flamme mehr zunehmen, so wird schliesslich der Natriumdampf e dabei bleibt die verstärkte Wanderung bis zum letzt blicke der Sichtbarkeit des Dampfes fortbestehen. Koc Natriumsilicat als Perle ergiebt unmittelbar, ohn nahme der Salzsäure, die stärkere Wanderung.

Ganz die gleichen Erscheinungen der durch dämpfe verstärkten und bis zur Entleuchtung hin bleibenden Wanderung habe ich auch bei Lithiu und Lithiumsulfat gesehen, ebenso wie bei vorher sc geglühten, also chlorarmen Baryumchloridperlen. Fris

)aryum giebt anfänglich viel stärkere Wanderung als nach)inigem Glühen. Man kann also sagen, dass Chlorgehalt der Flamme durchweg verstärke Wanderung der positiven Metallträger zur Folge hat.

Im Falle des Baryums ist die verstärkte Wanderung der Träger auch mit veränderter Lichtemission derselben verbunden; man weiss, dass Chlor zwei grüne Linien, Chloridlinien genannt, im Flammenspectrum des Baryums besonders hervortreten lässt.

4. Mit verstärkter Wanderung der positiven, metallhaltigen Träger ist auch verstärkte Leitfähigkeit der Flamme verbunden.[1]) Dies zeigt sich bei Messung der Spannungsdifferenz der beiden Flammenelektroden, wenn dieselben unter Einschaltung grosser Widerstände mit einer Accumulatorenbatterie als Elektricitätsquelle verbunden sind. Diese Spannungsdifferenz bleibt merklich ungeändert, wenn nur der Saum der Flamme durch Natriumsilicat gefärbt wird, sie ist sehr vermindert, wenn die Silicatperle im Mantel glüht und sie ist noch viel mehr vermindert, wenn Salzsäure hinzukommt. Ganz dieselben Eigentümlichkeiten zeigt auch die Spannungsdifferenz von Drahtsonden (vgl. 7), welche man in den benutzten Teil der Flamme einführen kann.

5. Die Wanderungserscheinung tritt auch in der freien Flamme auf; es ist nicht nötig, dass feste Körper in ihr glühen oder dass die Salzperle im elektrischen Felde sich befinde. — Man prüft dies am besten, wenn man die beiden Elektrodenplatten weit ausserhalb der Flamme anbringt und den der negativen Platte zugewandten Flammensaum beobachtet, an welchem dann der oben (2) beschriebene Fortsatz sich zeigt. Ich habe Chlornatrium benutzt; die Perle wurde an der beobachteten Seite in den Flammenmantel eingeführt einmal im elektrischen Felde selbst, das andere Mal tiefer unten, im Innern eines auf den Brenner gesetzten Metallschornsteines; die Erscheinung war in beiden Fällen die gleiche. Sie fehlte auch dann nicht, wenn die Natriumflamme ohne Benutzung einer Platinöse erzeugt wurde, nämlich durch An-

1) Dieser Zusammenhang wäre nach späterem (8, 9, 10) als indirect dahin aufzufassen, dass sowohl die Elektricitätsleitung in der Flamme als auch die Ladung und also die Wanderung der oben genannten Träger Folgen der stattfindenden inneren Erschütterung dieser Träger sind.

hoffen, dass die Dampfschicht so gering würde, dass keine Absorption mehr eintrat. Solange aber die kleinere λ noch sichtbar war, war sie auch umgekehrt.

Wurde der Bogen unter 15 Atm. Druck gebrannt, so wurde die Linie stark verbreitert, die beiden Absorptionslinien flossen in eine zusammen. Der Apparat für Druckaufnahmen wird von anderer Seite beschrieben werden. Um den Druck zu erzeugen, wurde Kohlensäure aus einer Bombe eingefüllt.

Der Bogen zwischen zwei Kohlen in einer Lösung von Lithiumnitrat in Wasser gab gar kein Lithiumspectrum, sonden nur Kohlebanden, während die Aufnahmen mit Bogen zwischen Kohle und Kohle mit geschmolzenem Lithiumcarbonat unter Wasser die Linien umgekehrt zeigten.

Ferner versuchte ich mit Funken zum Ziel zu kommen, aber auch vergeblich. Es stand mir ein grosser Inductor von Klingelfuss (Basel) mit einer Schlagweite von 1 m zur Verfügung. An den secundären Stromkreis wurden grosse Capacitäten angehängt. Als Elektroden dienten zwei Salzperlen an Platindrähten, oder auch festes Lithiumamalgam. Lithiummetallelektroden verbrannten sofort in Luft. Die photographischen Aufnahmen enthalten aber vorzugsweise viele starke Stickstofflinien; das Lithiumspectrum ist relativ schwach. Zudem liegt 4603 gerade in einer starken Gruppe von Stickstofflinien, die störend wirkt.

Nach meinen Versuchen halte ich diese Methode noch am aussichtsvollsten, falls man durch passende Selbstinduction etc. und dadurch, dass man die Funkenstrecke in andere Gase bringt, die Gaslinien möglichst entfernt, denn die Lithiumlinien erscheinen jedenfalls viel schärfer wie im Bogen.

Als Beweis der Paare genügt aber die Umkehr beider Wellenlängen und da man gleichzeitig die Wellenlängedifferenz bestimmen konnte, so ist es möglich, das Gesetz zu prüfen, ob die Differenz der Schwingungszahlen proportional dem Quadrat des Atomgewichtes ist. Würde für Lithium das Gesetz gelten, so müssten die Schwingungszahlen, sechsstellig geschrieben, um 17 Einheiten variiren, d. h. es würde somit für 4603 rund 0,4 A.-E. (0,37 genauer) ausmachen. Der gemessene Abstand beträgt aber 1,04 A.-E.; also eine quantitative Uebereinstimmung ist nicht vorhanden. Der wirkliche

wahrem Sinne mit der Elektrolyse von Flüssigkeiten in Parallele zu stellen sei.

7. Eine Messung der Wanderungsgeschwindigkeiten der sichtbaren, positiven Träger, welche sonst nur auf Umwegen möglich war, ist direct ausführbar, sobald man die Geschwindigkeit des Aufsteigens der Flammengase kennt. Diese zu ermitteln, wurde der benutzte Brenner mit seiner Flamme auf der Centrifugalmaschine im Kreise herumbewegt, sodass die Flamme an der Stelle der halben Höhe ihres inneren Kegels eine Neigung von 45° zur Verticalen annahm. Die hierzu nötige Geschwindigkeit, welche 110 cm/sec betrug, ist gleich der gesuchten aufsteigenden Geschwindigkeit an derjenigen Stelle der Flamme, auf welche es ankommt. Das Product dieser Geschwindigkeit in die Tangente des Winkels, welchen der Dampfstreifen im elektrischen Felde mit der Verticalen bildet, ist die Wanderungsgeschwindigkeit im benutzten Felde.

Bei den Dämpfen einer Lithiumcarbonatperle war beispielsweise jener Winkel 10°; zugleich ergaben zwei feine, verticale, im horizontalen Abstand von 1,0 cm als Sonden im Flammenmantel glühende Platindrähte eine Spannungsdifferenz von 250 Volt. Hieraus folgt die Wanderungsgeschwindigkeit der rot leuchtenden Lithiumträger

$$110 \,.\, \mathrm{tg}\, 10^{0} / 250 = 0{,}08 \,\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{sec}} \Big/ \frac{\mathrm{Volt}}{\mathrm{cm}}.$$

Diese Geschwindigkeit ist fast 1000 mal kleiner als die auf anderem Wege von Hrn. Wilson für die positiven Träger einer Lithiumcarbonatflamme gefundene Geschwindigkeit, 63 cm/sec.[1]) Es ist indessen bei letzterem Resultate fraglich, ob es sich auf die leuchtenden Metallträger bezieht oder aber auf andere, mit den Metalldämpfen gleichzeitig in der Flamme auftretende, positive Träger, von deren Vorhandensein oben (2) Anzeichen erhalten wurden. Die zweifellose Verschiedenheit der beiden Geschwindigkeiten scheint ein weiteres Zeichen für die Bildung solcher positiven Träger zweiter Art zu sein.[2])

---

1) H. A. Wilson, l. c. p. 516.

2) Die Bildung solcher Träger zweiter Art würde drittens angezeigt werden durch den Nachweis, dass Salzdämpfe den Elektricitätstransport in einer Flamme mehr vergrössern können als der Valenzenzahl der ein-

Die übrigen von mir beobachteten Perlensubst sich nach zunehmender Neigung ihrer Dampfstreifen mantel (vgl. 3) etwa wie folgt:

1. Borsäure,
2. Lithiumcarbonat,
3. Natriumsilicat,
4. Chlorstrontium, vorher geglüht,
5. Chlorbaryum, desgl.,
6. Chlornatrium,
7. Chlorcalcium
8. Kupferchlorü
9. Thalliumchlo
10. Kaliumchlorü
11. Rubidiumchlo

8. Benutzt man die für die Wanderung el ladener Atome oder Molecüle geltende Beziehung[1]

$$\omega_b = \frac{3}{2\pi\sqrt{2}} \cdot \frac{eF}{Ds^2W},$$

worin bedeutet ω_b die beobachtbare Wanderungsg keit, e die Ladung der Träger, F die Feldstärke, D des Mediums, W dessen moleculare Geschwindigke Radiensumme von Träger und Gasmolecül, so erhä der oben (7) bei Lithiumcarbonat gefundenen Gesch $\omega_b = 0{,}08$ cm/sec, für die genannte Radiensumme

$$s = 6{,}7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}.$$

Dies ist etwa 10 mal grösser als für Atome ode als Träger zu erwarten gewesen wäre.[3]) Treffen Rechnung vorausgesetzten Bedingungen zu, so wäre schliessen, dass die rot leuchtenden Lithiumdämpfe gaten sehr vieler Atome oder Molecüle bestünden. D mit der Beschaffenheit des Spectrums dieser Dämp wie mit der Höhe der Temperatur der Flamme kaum zu sein. Die hier auftretende Schwierigkeit ver

---

geführten Salzmenge entspricht. Dieser Nachweis scheint dem von Hrn. Arrhenius (l. c.) gegebenen reichen Beobacht schon enthalten zu sein.

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 3. p. 313. 1900.

2) Als Medium ist hier Stickstoff von 2000° C. Temp nommen. Nach der Zusammensetzung des Leuchtgases und d sphärischen Luft ist jenes Gas der weitaus überwiegende Be Bunsenflamme; doch würden andere mit Erfahrung vereinbar über das Medium, soweit ich sehe, an den oben zu ziehend nichts ändern.

3) Vgl. O. E. Meyer, Gastheorie, II. Teil. 1899.

indem wahrscheinlich wird (9, 10), dass die Metallatome der Dämpfe in der Flamme nicht, wie in der Rechnung vorausgesetzt, dauernd mit einem Elementarquantum positiver Elektricität geladen sind, sondern dass sie fortdauernd negative Quanten ausstossen und dafür solche aus der Umgebung wieder aufnehmen, sodass im Mittel über die ganze Zeit ihrer Wanderung nur ein geringer Ueberschuss positiver Elektricität in diesen Trägern vorhanden ist.[1])

9. Neben den positiven Trägern müssen in den ursprünglich unelektrischen, verbrennenden Gasen auch negative Träger entstehen; es ist schon oben (6) bemerkt worden, dass dieselben unsichtbar sind. Aus dem seit lange bekannten unipolaren Verhalten der Flammen war schon zu schliessen, dass diese Träger viel beweglicher seien als die positiven; ihre Wanderungsgeschwindigkeit beträgt nach kürzlich von Hrn. G. Moreau veröffentlichten Messungen, welche mit den von Hrn. Wilson früher gefundenen Näherungswerten in gutem Einklang sind, etwa

$$1200 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}\ ^{2}),$$

und zwar wurde dieselbe Geschwindigkeit für eine Anzahl verschiedener Kalium- und Natriumsalze gefunden.[3])

Diese sehr grosse Geschwindigkeit wäre mit der oben (8) benutzten Gleichung, welche für Atome oder Molecüle als Träger gilt, nur vereinbar durch die Annahme, dass jeder dieser Träger mit sehr vielen Elementarquanten negativer Elektricität beladen sei.[4]) Näher liegend nach heutiger Kenntnis und mit allem Vorhergehenden verträglich ist die andere Annahme, dass die unsichtbaren negativen Träger nicht materieller

1) Diejenigen anderen Atome oder Molecüle der Flamme, von welchen die Metallatome neue negative Quanten bezogen haben, wären als die positiven Träger zweiter Art anzusehen, deren Existenz in dreifacher Weise angezeigt erschien (2, 7).

2) G. Moreau, Compt. rend. 134. p. 1575. 1902.

3) Durch Hrn. Arrhenius' Untersuchungen (l. c.) war es bereits sehr wahrscheinlich geworden, dass die negativen Träger aller salzhaltigen Flammen identisch seien.

4) Es ergiebt sich mit $\omega_b = 1200$ cm/sec und $e = 1$ El.-Qu. die Radiensumme $s = 0{,}05 \cdot 10^{-6}$ mm, was von kleinerer Grössenordnung ist, als die Durchmesser materieller Atome oder Molecüle.

Natur, sondern etwa identisch mit den Quanten
strahlen seien.

Als Emissionscentren dieser freien Quant
salzhaltigen Flammen die Metallatome aufzufas
von deren Zahl und Natur hängt nach den von H
(l. c.) gefundenen Gesetzmässigkeiten allein das L
vermögen dieser Flammen ab.

10. Man würde danach die gegenwärtige
den behandelten Gegenstand durch die Vorstellu
fassen können, dass die in Flammen in innerer
befindlichen Atome des Kohlenstoffs (6), und no
die eingeführter Metalle, Kathodenstrahlen emitt
anderer Ausdrucksweise, radioactiv sind. Das
schütterung solche Emission in den genannten St
auslösen kann, habe ich früher im Falle des
Lichtes gezeigt.[1])

Kiel, Mitte August 1902.

---

1) P. Lenard, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wisse
108. p. 1649. 1899; Ann. d. Phys. 8. p. 149. 1902.

(Eingegangen 18. August 1902.)

9. *Die Condensatormaschine. Eine neue Anordnung zur Erregung von Influenzelektricität;*

von H. Wommelsdorf.

Sobald es sich darum handelt, ohne Rücksicht auf die Elektricitätsmengen immense Potentialdifferenzen zu erlangen, ist keine Maschine oder Umsetzungsapparat dafür geeigneter als die Influenzmaschine. Sie übertrifft darin die Funkeninduktorien durch die Sicherheit, bei Ueberanstrengungen gegen Durchschlagen der kostbaren secundären Wicklung derselben gesichert zu sein, ferner durch ihre leichte Transportfähigkeit und nicht zum mindesten durch den billigen Preis sowohl der Maschine selbst, wie auch der elektrischen Energie, die in ihr erzeugt wird.

Diese Vorzüge der Influenzmaschine genügten bereits, um sie selbst dort zu verwenden, wo die Funkeninductorien vermöge ihrer grösseren Quantitäten von Elektricität besser am Platze wären wie zum Beispiel zur Erzeugung von *X*-Strahlen in Feldzügen auf dem Schlachtfelde etc. Das erlangte Licht ist jedoch entweder zu schwach, um in stärkeren Schichten Gegenstände dem Auge wahrnehmbar zu machen, oder es besteht, falls man mittels Leidener Flaschen gewisse Elektricitätsmengen bis zum jedesmaligen Funkenausgleich sich ansammeln lässt, aus in kurzen Zeitintervallen einander folgenden aufleuchtenden Lichterscheinungen, die trotz ihrer Helligkeit nur zur Not obigem Zweck dienen können.

Die Ursache hiervon wie überhaupt der einzige Nachteil gegenüber den Inductorien besteht darin, dass es nicht oder sehr schwer möglich ist, bei gleichbleibender Schlagweite die in einer gewissen Zeit erzeugte Elektricitätsmenge zu vergrössern. Ist dieser Uebelstand beseitigt, so fällt damit, wie wir an ausgeführten grossen, aus vielen Scheiben bestehenden Influenzmaschinen sehen, gleichzeitig der zweite grosse Fehler

Ich habe die Entladungen in Flüssigkeit auf drei Arten hervorgerufen: 1. als Bogenlicht, 2. als Büschelentladung, 3. als condensirten oder nicht condensirten Funken.

Im Folgenden soll nun über die drei Verfahren berichtet werden, die dann in jedem Falle ihre Anwendung finden. auf einige Metallspectren, vorzüglich das des Eisens, sowie auf die Spectra der Kohle bez. ihrer Verbindungen, die gerade in Bezug auf die oben berührten Fragen ein besonderes Interesse bieten.

§ 1. Bogen in Flüssigkeiten.

Schon Davy[1]) hat bemerkt, dass der Bogen brennt, auch wenn er in Wasser getaucht wird. Masson[2]) stellte Versuche in verschiedenen Flüssigkeiten an, fand aber nur continuirliches Licht. Liveing und Dewar[3]) beobachteten mit dem Auge und fanden mit Kohlestäben im Wasser die Kohlebanden, keine Cyanbanden, letztere auch nicht bei Zusatz von Ammoniak oder Salpeter. Ebenso verhielt sich Glycerin, in dem jedoch bei Zusatz von Nitrobenzol die drei „Cyanlinien" bei 4382 erschienen. Dewar[4]) tauchte Platin- und Aluminiumstäbe und Drähte in verdünnte Schwefelsäure und andere Flüssigkeiten, ohne jedoch einen Bogen herzustellen und beobachtete Platinlinien und Wasserstofflinien. Indes sind alle Beobachtungen nur gelegentlich und mit dem Auge gemacht; der starke continuirliche Grund verdeckte alles und machte die Beobachtungen unsicher. Endlich hat sich neuerdings gezeigt, dass die Banden bei 4382 nicht dem Cyanspectrum, sondern dem Swanspectrum zuzählen sind.[5])

Die chemischen Vorgänge, welche eintreten, wenn ein Bogen in Wasser oder anderen Flüssigkeiten, oder deren Dämpfen brennt, oder die eintreten, wenn Drähte unter den-

1) S. H. Davy, J. Roy. Inst. 1. p. 165—167. 1802. Für genauere Citate und Inhaltsangaben verweise ich hier und im Folgenden auf Kayser's Handbuch der Spectroskopie, das ich kurz citiere: H. Kayser 1. p. 172. 1900.

2) H. Kayser, l. c. 1. p. 172.

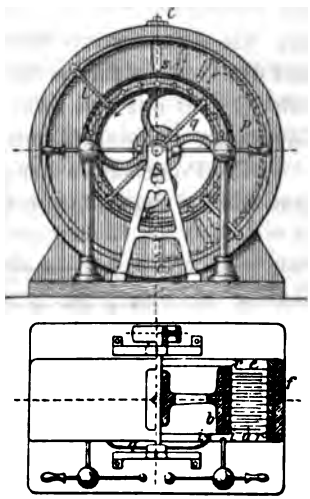
3) l. c. p. 327.

4) l. c. p. 327.

5) H. Kayser, l. c. 2. p. 480. § 391.

ısichtlich der Festigkeit beseitigt, sondern auch gleichzeitig ıe theoretische Verbesserung, eine Vermehrung der Elekcitätsmenge, mit sich bringt und zwar dadurch, dass hierbei le rotirende Scheibe von der wirksamen Fläche F unmittelr zwischen zwei feste, im Abstande $2d$ voneinander anordnete Scheiben gestellt ist, und dadurch die Capacität ler einzelnen von $F/4\pi d$ um das Doppelte erhöht wird. e Uebereinstimmung dieser Verhältnisse mit denen eines ndensators (vgl. auch Fig. 3) haben mich veranlasst, der rliegenden Maschine den Namen Condensatormaschine zu ben.

Eine solche Condensatormaschine (D.R.P. a.) mit zehn Erger- und neun Ankerscheiben, wie ich fernerhin die festhenden und beweglichen Scheiben nennen werde, zeigt Fig. 2 in der itenansicht, Fig. 3 im Grundriss, hnitt und Aufsicht.



Figg. 2. u. 3.

Auf den nach Art einer Riemıeibe ausgebildeten cylindrischen ›rper aus Ebonit b sind die Ankerıeiben a von der Dicke δ geıoben und durch die Ebonitringe r n der Dicke $2d-\delta$ in dem Abınde $2d$ voneinander befestigt. In ›icher Weise werden die Erregerıeiben e von der Dicke δ' in den lindrischen Körper f geschoben d ebenfalls durch Ebonitringe r' n der Dicke $2d-\delta'$ in dem Abınde $2d$ voneinander gehalten.

Beide Teile, Anker und Erreger, werden so zu einander geordnet, dass concentrisch und abwechselnd je eine Anker- d Erregerscheibe nebeneinander zu liegen kommen. Bei ›ineren Maschinen erreicht man dies dadurch, dass Anker d Erreger gleichzeitig von einer Seite her zusammen gebaut rden, bei grösseren auf die Weise, dass der Erreger aus ei gleichen getrennten Hälften hergestellt wird, die in der ichnung von links und rechts bei $\overline{cc_1}$ über den fertig ıntirten Anker zusammen geschoben und befestigt werden.

Jede Ankerscheibe (vgl. Fig. 4) besteht aus aufeinander gelegten cartondicken Ebonitscheib Dicke $\leqq \delta/2$; zwischen dieselben ist eine schmaler Sectoren s aus dünnem Metallblech an denen jeder vermittelst der schmalen radialen mit einem Draht w in steht, der parallel zur auf der Cylinderfläche d hinlaufend in einen geglätteten Metallknopf

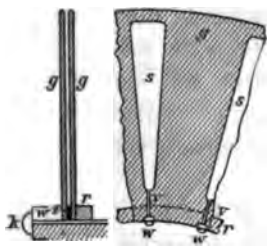


Fig. 4.

In ähnlicher Weise Erregerscheiben aus je Ebonitscheiben gebildet, die Papierbelege p ang die wie oben durch eine metallische Verlänger auf der Cylinderfläche des Körpers f hinlaufenden oder Draht mit den zwei in die Bürsten aus Met laufenden Bürstenträgern l in leitender Verbindu

Die Polarisation der Ankerscheiben wird durch und die bei der Rotation des Ankers sie bestreichen

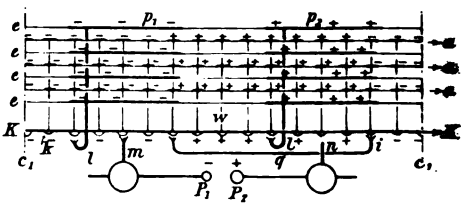


Fig. 5.

Fig. 6.

des Querconductors q bewirkt, wie aus dem Diagr hervorgeht, das man sich als eine Abwickelung d einander geschnittenen Anker- und Erregerscheiben z

In derselben bedeuten die a-Reihen die Anker-, die Erregerscheiben und die Reihe $K\,K$ den aus d schriebenen Metallknöpfen k bestehenden Collect den Belegen p_1 und p_2 der Erregerscheiben a

gleichnamigen Elektricitäten in den Ankerscheiben werden vermittelst der Sectoren *s*, der Verbindungen *w*, der Collectorknöpfe *k* und der Bürsten *m* und *n* in die als Elektroden dienenden Metallkugeln P_1 und P_2 getrieben, zwischen denen sich bei rascher Rotation des Ankers durch einen ununterbrochenen kräftigen Funkenstrom von gleichzeitig grosser Schlagweite ihre Potentiale ausgleichen können.

Wie wir sehen, haben die Sectoren der Ankerscheiben bei der Condensatormaschine eine ganz besonders grosse Bedeutung. Während sie in den heutigen Influenzmaschinen lediglich dem Zweck dienen, die Selbsterregung der Maschinen sowie ihre Unabhängigkeit gegen atmosphärische Einflüsse zu fördern, übernehmen sie in der Condensatormaschine gleichzeitig das Amt der Saugkämme, die freien Elektricitäten auf der Oberfläche des Dielektricums zu- bez. abzuleiten.

Um diesem Umstande grösstmöglichste Rechnung zu tragen, empfiehlt es sich, die Sectoren nicht, wie es bei den heutigen Influenzmaschinen üblich ist, aus Stanniol herzustellen, sondern dazu ein etwas dickeres Metallblech *h* (Fig. 6) zu verwenden, dessen Kanten rings herum scharf zugespitzt sind, so wie dieses in der Fig. 6 links in natürlicher Grösse dargestellt ist; oder wie in der Figur rechts die Sectoren aus zwei Papierschichten und einer etwas grösseren Zwischenschicht aus dünnem Metall, Stanniol etc. zusammen zu stellen.

Diese Anordnungen bringen ausser der Erzielung einer besseren Saugwirkung den weiteren Vorteil mit sich, dass zwischen den Scheiben ein schmaler Luftraum *o* gebildet wird, in dem der sich durch Ausströmen der Elektricität bildende Ozon durch die Centrifugalkraft der rotirenden Scheibe nach aussen getrieben und durch eine Oeffnung in den Ringen und dem Körper *f*, in Fig. 2 bei *c*, abgeleitet wird. Gleichzeitig entsteht in dem bezeichneten Luftraum eine geringe Luftverdünnung von ca. 5—20 mm Wassersäule, die ebenfalls das Aus- bez. Einströmen der Influenzelektricität aus den Kanten befördert, ohne dass sie ein Ausstrahlen der freien Elektricität in die umgebende Luft wegen der ringsum geschlossenen Form der Maschine ermöglichen könnte und zwar im Gegensatz zu den Influenzmaschinen, die man vorteilhaft unter hohem Druck hat arbeiten lassen.

Eine Modification ist es, die Kanten der spitzen Zähnen zu versehen; doch wird dadurch bessert, da man bereits mit den vorher beschriebe alles erreichen kann, was dem Zwecke dienlich w nügt bereits vollkommen, unter Beibehaltung d sectoren zwischen die zwei Scheiben *g*, in Fig. 4 ca. $^1/_2$ mm dünnen Ebonitring zu bringen und d einen schmalen Luftraum zu trennen, worin da die gewünschte Ventilation stattfinden kann.

Ein besseres Resultat erreicht man unter Un Sectoren, die, wie Fig. 7 angiebt, aus dem dicken,

Fig. 7.

Verlängerung *v* bildenden Metallstr den spitzen dünneren tangentialen Kä sammengelötet oder auch aus einem stanzt sind. Betrachtet man die Entl solchen Sectors in einem dunklen Rau man, wie die Elektricität büschelförm Oberfläche der Ebonitscheibe hin in gleitet, so wie es in Fig. 7 durch die fe angedeutet ist.

Der Vorteil dieser kammförmigen Sectoren etwa in der weiteren Vermehrung der Spitzen u — was, wie bereits erwähnt, zwecklos ist — als v der geringen Oberfläche. Nach Versuchen von M. Wi nimmt die gelieferte Elektricitätsmenge mit der Ver der Oberfläche der Sectoren und ihrer Zahl ab. jedoch bei seiner Versuchsmaschine wie bei alle maschinen jedenfalls durch Ausströmen aus den schar kanten in die freie Luft eintritt, was bei der ve Anordnung unmöglich gemacht ist, so ist aus seinen nicht ohne weiteres zu schliessen, dass sie bei nicht Zahl und Grösse der Sectoren auch für die Co maschine ihre Gültigkeit behalten. Wäre es au Gründen doch der Fall, so wären die nach Fig. 7 au Sectoren den durch Fig. 4 und 6 gekennzeichneten ve oder falls man die letzteren ihrer Einfachheit h behalten will, ergeben sich daraus die Regeln:

1) Vgl. John Gray, Les machines électriques à influ par G. Pellissier, p. 208. Paris, Gauthier-Villars et fi

1. Die Zahl der Sectoren wird, um ihren Abstand voneinander gering zu halten, nicht zu klein, möglichst nicht unter 30 gewählt.

2. Dafür wird die Oberfläche der einzelnen Sectoren entsprechend kleiner gehalten, indem man sie genügend schmal ausführt.

Es bleibt mir noch zu erwähnen übrig, dass die Condensatoranordnung auch so praktisch ausführbar ist, dass die Erregerscheiben eine Drehbewegung in entgegengesetzter Richtung ausführen nach Art der Influenzmaschinen von Wimshurst und Holtz, Modell zweiter Art; ferner dass an die Stelle der Scheiben Cylinder treten, die wiederum entweder teils fest, teils beweglich sind oder in entgegengesetzter Richtung

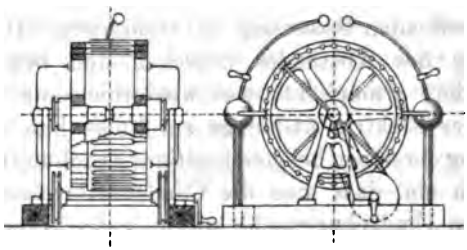


Fig. 8.

rotiren, wodurch es möglich ist, die Maschinen für eine bestimmte Schlagweite in einen sehr kleinen Raum zusammen zu drängen.

Ein Modell der Art, wie ich es bereits im April vorigen Jahres ausgeführt habe, zeigt Fig. 8. Es leidet an dem Uebelstand, dass die concentrische Montirung der Cylinder mit der Vermehrung ihrer Zahl und Grösse sehr schwierig und nicht über die in der Zeichnung angewendete Zahl hinaus genau auszuführen ist. Die Polarisation der Maschine vollzieht sich in der Weise, dass in den Cylinderflächen, die oben und unten zwischen den Querconductoren liegen, ungleichnamige Elektricitäten, und in denen, die sich seitlich davon befinden, gleichnamige Elektricitäten erzeugt werden, die in die Elektroden getrieben, sich durch einen Funkenstrom ausgleichen können. Alles weitere in betreff dieser und der anderen oben kurz erwähnten Ausführungsarten übergehe ich, da es sich teils

von selbst ergiebt, teils wegen der Ueberle
Figg. 2 und 3 abgebildeten Modelles als zweckl

Vergleichen wir nun nochmals die durch Fig
gestellte Condensatormaschine mit der durch Fig.
gezeichneten alten Influenzmaschinenanordnung
so kommen wir zu folgendem Resultat:

Zunächst wird durch die Erregung einer
von je zwei Seiten aus die Elektricitätsmenge be
satormaschine bei gleicher Umdrehungsgeschwind
über den alten Maschinen verdoppelt. Da ferne
scheiben von dem Cylinder *b* bez. *f* und den Rin
halten und versteift werden, können sie dünner geh
als bei den Influenzmaschinen erforderlich ist,
demnach nicht dicker zu sein als nötig, um das I
bei der betreffenden Spannung zu verhindern. D
Verringerung des Abstandes zwischen den bew
festen Scheiben ermöglicht, was wiederum eine
Erhöhung der Elektricitätsmenge zur Folge hat.
Verdoppelung derselben bei gleichzeitiger Erhöhung d
tritt dadurch ein, dass man die Condensatormasch
ca. doppelten Umdrehungszahl laufen lassen kann
aus vielen Scheiben bestehenden gleich grosse
maschinen. Diese besitzen nämlich „aufgeklebte"
versehene Sectoren, die unter dem Einflusse der
kraft und der sie bestreichenden Bürsten sehr lei
werden, ein Uebel, das durch die getrennten, al
gemeinsamen Collectorknöpfe der Condensatormasch
ist. Ferner wird ebenfalls durch den getrennt
Collector die Zahl der Saugkammpaare, der Que
und der Bürsten zur Erregung der Papierbelege, d
tirenden Scheiben je 9 beträgt, auf je eins vermi

Endlich ist noch zu erwähnen, dass der
Influenzmaschinen, allmählich durch Bedecken
flächen mit Staub unwirksam zu werden — wesh
vielfach vollständig in einen Glaskasten eingeschlo
bei der Condensatormaschine durch die rings geschl
vollständig beseitigt ist. Aus demselben Grunde f
auch die durch Ausstrahlung in die umgebende
gerufenen sehr beträchtlichen Verluste der alten M

Es hat sich ergeben, dass ein kleines Modell von 24 cm nkerscheibendurchmesser, einer Gesamthöhe von 30 cm, einer ange von 28 cm und einer Breite von 22 cm bereits eine össere Elektricitätsmenge liefert, als die grössten Influenzaschinen, sodass sie vermöge ihrer geringen Grösse, ihrer estigkeit und ihres kräftigen Funkenstromes, der dem der nductorien gleichkommt, in hohem Grade geeignet ist, zu Verchen mit *X*-Strahlen wie überhaupt zu Versuchen mit hohen pannungen verwendet zu werden.

Möge die Condensatormaschine, mit diesen Vorzügen ausstattet, noch mehr dazu anregen, ein Isolationsmaterial ausndig zu machen, das weniger druckempfindlich wie Glas nd widerstandsfähiger gegen Ozon als Ebonit — vielleicht rch zweckmässiges Behandeln der Oberfläche — ist, ebenso e sie dazu dienen möge, den Versuchen mit hochgespannter lektricität, die in der Neuzeit ganz besonders an Interesse wonnen haben, ein neues weiteres Feld zu eröffnen.

Heidelberg, im Juli 1902.

(Eingegangen 24. Juli 1902.)

10. *Ueber die Natur der positiven El*
von W. Wien.

Bei meinen letzten Untersuchungen[1]) über
Entladung in verdünnten Gasen hatten ver
obachtungen Schlüsse über die Natur der posi
Canalstrahlen zu ziehen erlaubt, die einen wesen
schied nicht nur in quantitativer Beziehung g
negativ geladenen Kathodenstrahlen hervortreten
für die letzteren die Bezeichnung Elektronen
gekommen ist, die jedenfalls bezeichnender ist,
einer speciellen Erzeugungsweise hergeleitete Na
strahlen, so werde ich die positiv geladenen Teilch
als geladene chemische Atome auftreten, *positi*
nennen. Ferner werde ich für das in der Elekt
so wichtige Verhältnis von Ladung zu Masse di
Bezeichnung *specifische Ladung* gebrauchen.

Die von den positiven Elektronen hervorgerufene
hatte sich als abhängig von der Natur des Gas
Die gleichzeitige Beobachtung der Elektrodensp
der elektrostatischen Ablenkung hatte ergeben, da
tinuirliche Reihe von Elektronen vorhanden war,
lenkbarkeit bis zum Werte Null sank. Dies füh
Folgerung, dass die specifische Ladung während de
verkleinert wird, und zwar in verschiedenem Grade,
die am meisten abgelenkten keine Veränderung der
Ladung erfahren haben.

Dieser Schluss wurde durch die gleichzeitige m
und elektrostatische Ablenkung bestätigt, die ergal
specifische Ladung continuirlich veränderliche We
einem Maximalwert besitzt, die der Grössenordnung

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 8. p. 244. 1902.

nstimmt mit der specifischen Ladung 10000, wie sie sich aus er Elektrolyse für das Wasserstoffion ergiebt.

Merkwürdigerweise ergab sich diese Zahl aber nicht nur ei Wasserstoff-, sondern auch bei Sauerstofffüllung.

Nun liegt die Vermutung nahe, dass auch bei der Sauerstofffüllung immer noch Wasserstoffreste sich befunden haben ögen, welche die am meisten abgelenkten Strahlen bilden nnten. Es ist dies um so eher möglich, als die Wasserstoffionen bei gleicher Spannung viermal so grosse Geschwindigkeit erhalten müssen als Sauerstoffionen und daher weniger bsorbirbar sein werden.

Es war daher zu versuchen, ob es nicht gelingt, durch ntfernen des Wasserstoffs die Elektronen mit grosser specischer Ladung zu beseitigen. Dass bei der Erzeugung von auerstoff durch Erhitzen von Kaliumpermanganat Wasserstoff ntstehen kann, scheint ausgeschlossen. Aber die Feuchtigkeitsreste sind verdächtig, da durch ihre Zersetzung leicht Wasserstoff entstehen kann. Hr. Prof. Abegg machte mich uf eine Arbeit von Brereton Baker[1]) aufmerksam, wonach ei der Anwendung gewöhnlicher Phosphorsäure als Trockenittel noch chemisch wirksame Feuchtigkeitsreste zurückbleiben, e durch Abkühlen mit flüssiger Luft oder Anwendung sublimirter Phosphorsäure beseitigt werden können. Eine Anendung dieser Methoden schien vor allem erforderlich. Ich ess den aus Permanganat erzeugten Sauerstoff durch ein isernes Schlangenrohr von 1,5 m Länge gehen, das in flüssige uft tauchte. Ein Einfluss auf die Entladung war unverkennr. Das Fluorescenzlicht, das von den positiven Elektronen f dem Glase hervorgerufen wurde und überhaupt beim Sauerstoff schwach war, hörte fast vollständig auf, der Verlauf der rahlen wurde auch bei grosser Verdünnung so diffus, dass e Beobachtung sehr erschwert wurde.

Die Grundlagen der Messung wurden einer erneuten üfung unterzogen. Insbesondere hatte Hr. Dr. Bädeker e Freundlichkeit, das magnetische Feld mit Hülfe eines filargalvanometers genau durchzumessen.

---

1) Brereton Baker, Transact. of chem. soc. p. 422. 1898; p. 401. 02.

Bei mehreren Beobachtungen ergab sich fü
Wert der specifischen Ladung die Zahl 470, wä
Beobachtung das lange an die Dunkelheit gewö
die Wirkung von Elektronen erkennen konnte, d
Ladung gegen 9000 betrug.

Diese Beobachtungen, die gerade an der Ri
Auges liegen, sind natürlich misslich und es
fälligkeiten abhängen, ob man die Wirkung in ei
gerade wahrnimmt, während sie im anderen be
Reizschwelle gesunken ist.

Aehnliche Ergebnisse hatten die Versuche m
Phosphorsäure. Ich habe diese Sublimation in
denen Arten ausgeführt. Einmal wurde seitlic
der Pumpe zur Entladungsröhre führende Glasrö
Röhre von 1 m Länge und 2 cm Weite angeo
in der Mitte eine Verengung hatte. Der Raum
Verengung und dem Ende der Röhre wurde m
wasserfreier Phosphorsäure gefüllt. Nachdem dann
Vacuum hergestellt war, wurde diese Phospho
Erhitzen in die andere Hälfte der Röhre hini
wobei ein ansehnlicher Rest von Metaphosphors
blieb. Die Röhrenhälfte mit den Rückständen
abgeschmolzen. Diese Operation hatte auf die V
der Entladungsröhre keinen Einfluss. Die Diffusio
dämpfe erfolgt offenbar zu langsam, als dass d
säure in dem Nebenraum zur Wirksamkeit gela
Indessen zeigte sich auch kein Einfluss, wenn di
säure in die Verbindungsröhre von dem Gefäss
permanganat zur Entladungsröhre hineindestillirt

Erst als ich den Sauerstoff von der Phosp
sorbiren liess und durch Erhitzen im äussersten Va
vertrieb, zeigten sich dieselben Erscheinungen wie
Luft. Die specifische Ladung ergab sich bei vielen Be
im Maximum

$$750,$$

indem für die maximale Ablenkung die Strahlen

durch ein magnetisches Feld von 2000 C.G.S um
„ „ elektrisches „ „ 400 Volt „

abgelenkt wurden.

Dann kamen wieder Beobachtungen vor, wo man mit grosser Anstrengung stärker ablenkbare Strahlen wahrnehmen konnte, deren specifische Ladung wieder

$$9000$$

betrug.

Uebrigens zeigte sich, dass man auch aus der Phosphorsäure ohne vorhergehende Absorption, nachdem alle Luft durch Auspumpen beseitigt ist, Sauerstoff entwickeln kann. Man gewinnt aber erst durch sehr langes Erhitzen so viel, als zum Vermitteln der Entladung erforderlich ist.

Das Sublimiren der Phosphorsäure ist ein recht empfindliches Verfahren, weil die Temperatur an die Grenze getrieben werden muss, bei der ein Weichwerden des Röhrenglases eintritt. Schwer schmelzbares Glas lässt sich nicht verwenden, weil es sich nicht mit den übrigen Röhren zusammenschmelzen lässt.

Nachdem diese Versuche mit Sauerstoff beendet waren, wurde wieder Wasserstoff eingeleitet. Es dauerte einige Tage, bis die von den Metallen durch die lange Behandlung mit Sauerstoff absorbirten Gase ausgetrieben waren und die Entladung durch reinen Wasserstoff ging. Dann war wieder kräftige hellgrüne Fluorescenz des Glases vorhanden und die grösste specifische Ladung ergab sich aus einer

magnetischen Ablenkung von 2 cm bei einem Felde von 380 C.G.S.,
elektrischen „ „ 1 „ „ einer Spannung von 200 Volt

gleich 9530.

Es ist mir nicht möglich gewesen trotz der viel helleren Fluorescenz des Wasserstoffs Elektronen von grösserer Ablenkbarkeit zu beobachten. Mit Rücksicht auf den Einfluss, den die Beseitigung des Wasserdampfes bei den Beobachtungen mit Sauerstoff zeigte, scheint es mir daher wahrscheinlich, dass sich keine positiven Elektronen mit grösserer specifischer Ladung als sie das geladene Ion hat, ausbilden und dass die Spuren von solchen beim Sauerstoff auf Wasserstoffreste zurückzuführen sind.

Sowohl bei den Beobachtungen mit Sauerstoff als auch bei Wasserstoff wurde die Fluorescenz des Glases in einen geraden Streifen auseinandergezogen, der von der Stelle der unabgelenkten Strahlen ausging. Die Geschwindigkeit der

Elektronen ist also constant und die specifische L
mit der Ablenkbarkeit continuirlich ab.

Diese Beobachtungen von positiven Elektron
auch offenbar für die Frage nach der Natur
Elektronen besondere Bedeutung.

Man hat nämlich bisher die Ladung der ne
tronen stillschweigend als gleich der Ladung ei
stoffions angenommen und dann die zugehörige M
sprechend kleiner angesehen.

Diese Annahme ist aber mit den Eigens
positiven Elektronen nicht gut vereinbar. Es
nämlich einem positiven Elektron niemals weni
Elektricität, als die Ladung eines Wasserstoffion
fehlen. Die continuirliche Verschiedenheit der
Ladung könnte dann nur durch Veränderung ihrer
durch Zusammenfügen einer grösseren Zahl von
Molecülen zu einem durch Abspalten eines negative
positiv geladenen erklärt werden. Zur Annahme
solcher Molecularcomplexe wird man sich zunächst
entschliessen.

Einfacher ist es, die Möglichkeit zuzulassen,
negative Elektron einen nur kleinen Teil der L
Ions besitzt. Dann könnten die Molecüle durch die
einer verschiedenen Anzahl negativer Elektronen v
specifische Ladung besitzen. Allerdings müsste die
negativen Elektrons in demselben Verhältnis kleiner a
werden und die negativen Elektronen wären dann a
kleiner anzusehen, als bisher angenommen wurde.

Würzburg, Physikalisches Institut, 28. Juli 1

(Eingegangen 29. Juli 1902.)

11. *Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Elasticität der Elemente, von Clemens Schaefer.*

(Zweite Mitteilung.)

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich die Temperaturcoefficienten für den Elasticitäts- und Torsionsmodul von zehn Metallen bestimmt; dabei ergab sich eine Reihe von Gesetzmässigkeiten, die in der vorliegenden Arbeit weiter verfolgt werden. Die untersuchten Materialien waren Platin, Palladium, Eisen, Nickel, Gold, Kupfer, Silber, Aluminium, Zink, Blei; es wurde besonderes Gewicht darauf gelegt, dass dieselben *chemisch* und *physikalisch wohl definirt* waren: sie waren einerseits „chemisch rein" und andererseits auf den sogenannten „Normalzustand" gebracht, beides unerlässliche Vorbedingungen für constante und von Zufälligkeiten freie Resultate.

Von den damals erhaltenen Ergebnissen mag hier angeführt werden, dass innerhalb des Temperaturintervalles von -200° C. bis $+20^{\circ}$ C. die genannten elastischen Moduln als lineare Functionen der Temperatur dargestellt werden können, d. h. dass die Temperaturcoefficienten constant sind. Ferner zeigte es sich, dass dieselben in einem gewissen Zusammenhange mit den mittleren thermischen Ausdehnungscoefficienten um den Schmelztemperaturen stehen, so zwar, dass die betreffenden Stoffe, wenn sie *nach steigenden Temperaturcoefficienten des Elasticitäts- oder Torsionsmoduls* geordnet sind, ebenfalls nach *steigenden Ausdehnungscoefficienten* und *fallenden Schmelztemperaturen* aufeinanderfolgen, letzteres im Einklange mit der schon länger bekannten Regel, dass das Product des Ausdehnungscoefficienten in die in absoluten Temperaturgraden

1) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 5. p. 220. 1901.

gemessene Schmelztemperatur für alle Stoffe nahezu ist. Der innere Grund für diese auf den ersten l fallenden Beziehungen ist die gemeinsame Abhängi thermischen Ausdehnung, der Höhe der Schmelzte und der Temperaturcoefficienten der Elasticität *atomistischen Aufbau* der betreffenden Substanz.

Von den sämtlichen in meiner früheren Arbe suchten Stoffen war Gold der einzige, der eine Ab zeigte. Versuchs- und Beobachtungsfehler sind un wahrscheinlicher, als genau das nämliche Verhalten d aus einer Arbeit von Katzenelsohn[1]) hervorgeht; s scheinlichsten schien mir damals die Erklärung, dass weichung bedingt sei durch den Umstand, dass alle M bei Gold unter Ueberschreitung der Elasticitätsgre geführt werden mussten. Eine Goldlegirung mit Silbe wodurch die ausserordentlich niedrige Elasticitätsgr Goldes heraufgesetzt wird, fügte sich in der That der stehenden Gesetzmässigkeit.

Ich habe nun in der vorliegenden Arbeit diese weiter verfolgt durch Messungen derselben Art an C Magnesium, Zinn, Iridium, Rhodium, Kohlenstoff; i mehr Materialien wird man überhaupt nicht untersuchen da schon das Arbeiten mit so weichen Stoffen wie Cd einerseits und so spröden wie Ir, Rh, C andererseits ei Schwierigkeiten bietet. Aus diesen Gründen ist mir di suchung der Aenderung des *Elasticitäts*moduls mit d peratur unmöglich gewesen, bei den ersteren wegen stark auftretenden elastischen Nachwirkung, bei den l wegen ihrer geringen Zerreissfestigkeit. Ich habe m notgedrungen darauf beschränkt, die Aenderung des moduls mit der Temperatur zu messen; diese Bestim genügen aber schon zu der Erkenntnis, dass die e sprochenen Regelmässigkeiten zwar im allgemeinen z bestehen, aber keinen Anspruch auf strenge Gültigkeit können. Eine genauere Ueberlegung zeigt auch sofo eine solche von vornherein unwahrscheinlich ist: es lie

1) N. Katzenelsohn, Inaug.-Diss. p. 62 ff. 1887.

2) Die Analyse ergab 82,29 Proc. Au, 17,45 Ag, Cu: Spur

lich offenbar eine grosse Willkür darin, *veränderliche* Grössen, die für ein ebenfalls willkürlich gewähltes Temperaturintervall bestimmt sind, mit *constanten* Grössen (Schmelztemperatur) zu vergleichen. Vielleicht würde man strengere Gültigkeit dieser Gesetzmässigkeiten finden, indem man bei den genannten Coefficienten nur die von der Temperatur unabhängigen Glieder berücksichtigt, ein Verfahren, dass vorläufig aus Mangel an experimentellem Material unmöglich ist. Indessen wird man sich von diesen Gesetzmässigkeiten leiten lassen dürfen, wenn es sich nur um *Grössenordnungen* handelt; vergleiche über diesen Punkt weiten unten.

Für die vorliegende Arbeit konnte ich denselben Apparat benutzen, den ich früher schon benutzt und ausführlich beschrieben habe[1]); ich möchte auch an dieser Stelle Hrn. Geheimrat Warburg für die Liebenswürdigkeit und Bereitwilligkeit, mit der er mir denselben zur Verfügung stellte, meinen besten Dank aussprechen.

Was die Methode der Beobachtung angeht, sei kurz bemerkt, dass die durch dasselbe Drehungsmoment einmal bei Zimmertemperatur, das andere Mal in einem Kältebade (Kohlensäureschnee–Aether) bewirkte Torsion des Drahtes (w_t bez. w_0) bestimmt wurde. Daraus, aus der Temperaturdifferenz und aus dem thermischen Ausdehnungscoefficienten (Correctionsglied wegen der Volumenänderung), kann man dann die procentische Aenderung des Torsionsmoduls pro 100° Temperaturdifferenz berechnen. Ausserdem habe ich da, wo es anging, noch den Torsionsmodul selbst aus Schwingungen bestimmt (Bezeichnung: T_t Schwingungsdauer des Systems bei Zimmertemperatur; T_t' desgleichen mit hinzugefügtem Trägheitsmoment P; r_t Radius, l_t Länge, k_t Torsionsmodul).

Ich lasse nunmehr die Messungen selbst folgen: Zur Beurteilung der Genauigkeit ist für die Materialien mit den schlechtesten elastischen Eigenschaften, Cadmium und Zinn, eine willkürlich herausgegriffene Beobachtungsreihe angeführt Der Scalenabstand betrug ca. 2000 Sct.

Die erste Columne enthält die erste Ruhelage ohne Drehmoment, die zweite die Neueinstellung infolge der Wirkung

1) Cl. Schaefer, l. c. p. 221 ff.

da durch die Versuche mit Cyan und mit Wasserstoff etc. eine sichere negative Entscheidung getroffen ist. So bleibt nur eine Alternative.

Allein es bedarf einer noch genaueren Fragestellung. Da nämlich bisher noch keine Regel bekannt ist, durch die man entscheiden könnte, ob bei der Entstehung einer Verbindung das Spectrum einer oder beider Componenten, oder der fertigen Verbindung, oder ob alle zugleich entstehen, so bleibt auch bei dem Nachweis, dass sich eine bestimmte Verbindung bildet, immer noch die Unsicherheit, dass das beobachtete Spectrum ebensogut einer Componente, wie der fertigen Verbindung angehören kann.[1])

Da nun die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass beim Entstehen verschiedener Verbindungen die reagirenden Molecüle in verschiedener Weise angeregt werden, so könnte wohl dasselbe Element bei verschiedenen Reactionen verschiedene Spectren geben, z. B. einmal das Bandenspectrum, das andere Mal das Linienspectrum. Diese Möglichkeit ist erst recht im Auge zu behalten, wenn es nicht möglich ist, mit dem Endproduct dasselbe Spectrum zu erhalten, das die Reaction gab. Gerade dieser Fall tritt aber bei der CO-Flamme und in umgekehrtem Sinne bei der CS_2-Flamme ein, während CO sowohl wie CO_2 in Vacuumröhren beide Spectra liefern können.

Nun hat ja Smithells versucht, das Verhalten von CO und CO_2 in Röhren durch verschiedene Dissociationsstufen zu erklären. Allein diese Erklärung ist sehr künstlich und zum mindesten hypothetisch.

Andererseits weiss ich kein Beispiel zu nennen, für das ein Wechsel der oben bezeichneten Art sicher nachgewiesen wäre. Allein es lassen sich so viele Fälle anführen, in denen man einen Einfluss der Erregungsart annehmen *kann*, dass jene Möglichkeit wohl zu berücksichtigen bleibt.[2])

Gelingt es also nicht, in zweifelloser Weise zu zeigen, dass das fragliche Spectrum der fertigen Verbindung zukommt, so hat selbst der Nachweis, dass z. B. CO beim Zustande-

1) Vgl. H. Kayser, l. c. 1. p. 152. § 148.
2) Vgl. H. Kayser, l. c. 2. p. 446—456.

II. Magnesium.

Hier ergab sich

$$\Delta k = 30{,}2 \text{ Proc. pro } 100^\circ \text{ C. Temp.-Diff.}$$

Ferner aus den absoluten Messungen:

$$\left.\begin{array}{l} l_t = 14{,}5 \text{ cm} \\ r_t = 0{,}298 \text{ mm} \\ T_t = 1{,}78 \text{ sec} \\ T_t' = 3{,}16 \text{ sec} \\ P = 6527 \text{ g cm}^2 \end{array}\right\} \quad k_t = 1181 \text{ kg/mm}^2.$$

III. Zinn.

(Chemisch; von C. A. F. Kahlbaum.)

Erste Nulllage	Zweite Nulllage	Ablenkung	Correction wegen elastischer Nachwirkung	w_t	Temperatur
600	556	44	− 8	36	22,4° C.
600	563	37	− 2	35	
600	563	37	− 2	35	
600	563	37	− 2	35	
600	563	37	− 1	36	
600	563	37	− 1	36	
				Mittel 35,5 Sct.	
				w_0	
600	576	24	− 3	21	−68,7° C.
600	579	21	0	21	
600	578	22	− 1	21	
600	579	21	0	21	
600	579	21	− 1	20	
				Mittel 20,8 Sct.	

Als Mittelwert ergab sich hier

$$\Delta k = 82 \text{ Proc. pro } 100^\circ \text{ C. Temp.-Diff.}$$

Sn ist das einzige von den untersuchten Materialien, dass bei tiefen Temperaturen innerhalb kurzer Zeit elastische Nachwirkung zeigte; dieselbe betrug, wie aus der Tabelle hervorgeht, bis zu 3 Sct., wenn das Drehmoment etwa 20 Sec. (im

Höchstfalle) gewirkt hatte. Aus der Formel von F rausch[1]) für die Abhängigkeit der elastischen Nach von der Temperatur würde durch Extrapolation folgt dieselbe bei $-21{,}5^0$ verschwindet, eine Folgerung, di rausch selbst für unwahrscheinlich erklärt hat. D Beobachtung dürfte die erste Bestätigung der Ve Kohlrausch's sein.

IV. u. V. Iridium und Rhodium.

(Chemisch rein; von W. C. Heraeus.)

Da Iridium und Rhodium nicht gezogen werden sondern gehämmert werden müssen, war der Querschn kreisrund, sondern einigermaassen quadratisch. Währ auf die Bestimmung des Temperaturcoefficienten ohne ist[2]), erschwert es die Messung der absoluten W Torsionsmoduls ausserordentlich; ich habe dieselbe unterlassen. Beide Metalle zeigten selbst bei stund Einwirkung des Drehungsmomentes *keine* Nachwirkung; lesungen konnten daher sehr genau ($^1/_{10}$ mm) gemacht

Für *Iridium* ergab sich: $\Delta k = 4{,}03$ Proc.
„ *Rhodium* „ „ $\Delta k = 3{,}69$ „ } pro 100° C. Tem

VI. Kohlenstoff.

Ich habe den Kohlenstoff in Form von Retort untersucht, die mir die Firma Gebr. Siemens in Ch burg bereitwilligst zur Verfügung stellte. Dieselben w aussen sehr gleichartig und zeigten auch bei Bruch schadhafte Stellen. Messungen an zwei Exemplaren 1 mm) gaben — fast wider Erwarten — sehr gut stimmende Resultate; Nachwirkung konnte ebenso w obachtet werden, wie bei Ir und Rh; die Ablesung daher hier denselben Grad von Genauigkeit. Als M erhielt ich die Zahl

$$\Delta k = 1{,}25 \text{ Proc. pro } 100^0 \text{ C. Temp.-Diff.}$$

In der folgenden Tabelle sind die sämtlichen Me zusammengestellt.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 128. p. 222. 1866.
2) St. Venant, Compt. rend. 88. p. 142. 1879.

Material	Ausdehnungscoefficient	Torsionsmodul	Temp.-Coeff. des Torsionsmoduls	Schmelztemperatur
Carboneum	$0{,}0_5 50$	—	1,25	sehr hoch
Iridium	$0{,}0_5 70$	—	4,03	2500°
Rhodium	$0{,}0_5 85$	—	3,69	2000
Platin	$0{,}0_5 907$	6594	1,78	1765
Palladium	$0{,}0_4 1104$	4613	2,70	1600
Ferrum	$0{,}0_4 1113$	7337	3,035	1500
Nickel	$0{,}0_4 1279$	9518	3,28	1400
Aurum	$0{,}0_4 1454$	—	3,01	1070
Cuprum	$0{,}0_4 1698$	3967	4,49	1100
Argentum	$0{,}0_4 1900$	2467	8,21	970
Aluminium	$0{,}0_4 2336$	2329	24,7	645
Magnesium	$0{,}0_4 2694$	1181	30,2	600
Zinkum	$0{,}0_4 2905$	1614	48,4	419
Plumbum	$0{,}0_4 2948$	550	78,7	327
Cadmium	$0{,}0_4 3060$	1024	46,7	320
Stannum	—	—	82,0	230
Lithium	—	—	120,0	180
Natrium	$0{,}0_4 72$	—	130,0	90
Kalium	$0{,}0_4 83$	—	150,0	58
Rubidium	—	—	170,0	38
Cäsium	—	—	180,0	26

Die Tabelle zeigt deutlich, dass die in Rede stehende Gesetzmässigkeit im allgemeinen erfüllt ist; Ausnahmen bilden nur Ir, Rh, Au, Cd; doch ist auch hier die *Grössenordnung* richtig. Der Tabelle sind zugefügt die Metalle Li, Na, K, Rb, Cs und ihre Temperaturcoefficienten für den Torsionsmodul, die auf folgende Weise gewonnen worden sind: Der Zusammenhang zwischen der Schmelztemperatur und den Temperaturcoefficienten des Torsionsmoduls ist auf p. 231 in meiner früheren Arbeit durch eine Curve dargestellt, in der als Abscissen die Schmelztemperaturen, als Ordinaten die genannten Coefficienten aufgetragen sind. Aus dieser Curve sind durch sorgfältige graphische Extrapolation aus den bekannten Schmelztemperaturen die Werte gewonnen worden:

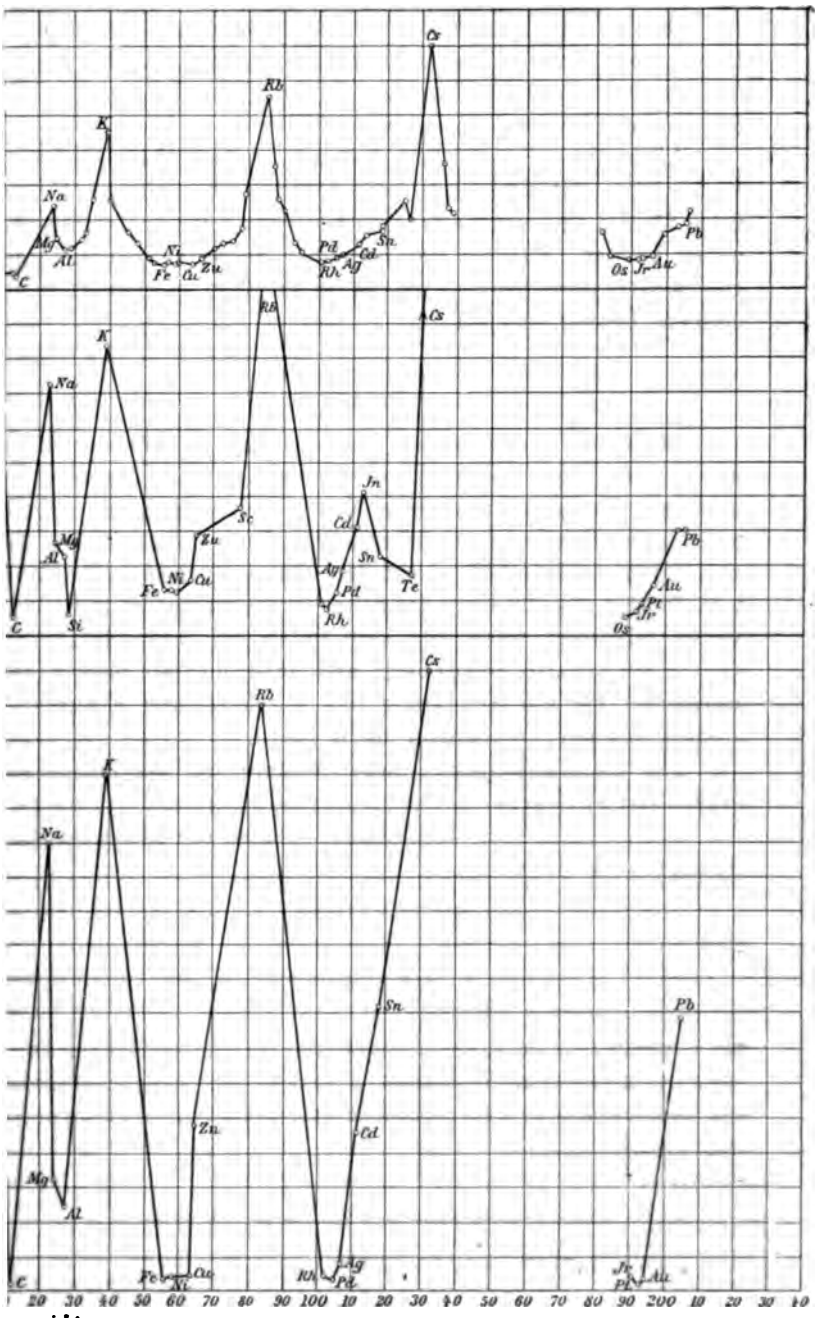
Li: 120 Proc., Na: 130 Proc., K: 150 Proc., Rb: 180 Proc., Cs: 190 Proc.

Natürlich sind diese Zahlen mit erheblicher Unsi behaftet, aber selbst wenn sie um 100 Proc. falsch s lieren sie doch nicht ihre Beweiskraft; jedenfalls w ihre *Grössenordnung* als zutreffend betrachten dürfen.

Material	Atom-Gewicht	Ausdehnungscoefficient	Δk	Material	Atom-Gewicht	Ausdehnung
Lithium	7	gross	120 %	Ruthenium	101	9,
Kohlenstoff	12	5	1,25	Rhodium	102	8
Natrium	23	72	130	Palladium	105	11,
Magnesium	24	27	30,2	Silber	107	19
Aluminium	27	23	24,7	Cadmium	111	31
Silicium	28	7	—	Indium	113	41
Kalium	39	83	150	Zinn	118	22
Eisen	56	18	3,03	Cäsium	132	sehr
Nickel	58	12,7	3,3			gros
Kobalt	59	12	—	Osmium	189	6
Kupfer	63	16,7	4,5	Iridium	192	7
Zink	65	29	48	Platin	193	9
Selen	78	37	—	Gold	196	14
Rubidium	85	sehr gross	170	Thallium	203	30
				Blei	205	30

Ihre Hinzufügung hat folgenden Grund: Wenn oben bereits erwähnte gemeinsame Abhängigkeit von temperatur, Ausdehnungscoefficient und Temperatur vom atomistischen Aufbau der Substanz dadurch z druck bringt, dass man die betreffenden Stoffe na Atomgewicht steigend anordnet, so bemerkt man bei di nannten drei Grössen ein Auf- und Abschwanken, das relativ regelmässig verteilter *Maxima* und *Minima;* die nun fallen gerade auf die genannten Stoffe Li, Na, K Diese Erscheinung gleicht in qualitativer Hinsicht dem Verhalten des Atomvolumens, was besonders klar tritt durch die beigefügte graphische Darstellung (vgl. Wenn man die übliche Ausdrucksweise adoptirt, ka dieses Resultat folgendermaassen aussprechen:

Die Schmelztemperaturen, Ausdehnungscoefficienten peraturcoefficienten der Elasticitätsmoduln sind periodisc tionen des Atomgewichtes.


Cr
Rb
K
Na
Mg
Al
C
Ni
Fe
Cu
Zn
Pd
Rh
Ag
Cd
Sn
I
Pb
Os
Ir
Au
Cs
Sc
Si
Te
Pt
20 30 40 50 60 70 80 90 100 10 20 30 40 50 60 70 80 90 200 10 20 30 40
gewicht

Die beigegebene graphische Darstellung zeigt in Figur die Curve der Atomvolumina nach Lothar der zweiten die Curve der Ausdehnungscoefficient dritten diejenige der Temperaturcoefficienten des Tors

Auch diese Gesetzmässigkeit wird in manchen Verbindung mit den oben besprochenen, brauchb zeige für die zu erwartende Grössenordnung dieser C geben können, was bei der Lage der Sache — ex viel weiter vorzudringen, ist kaum möglich — im einigem Belang sein dürfte.

Zusatz.

Im achten Bande dieser Annalen hat Hr. Sut unter dem Titel: „Das Elasticitätsmodul von M niedrigen Temperaturen" eine Kritik meiner früher und ihrer Resultate veröffentlicht. Der Inhalt anstandungen lässt sich kurz dahin resumiren, dass m tate infolge Nichtüberwindung der experimentellen keiten fehlerhaft seien und sich daher den schon Hrn. Sutherland theoretisch und experimentell b Formeln[3]) für die Aenderung des Torsions- und E moduls mit der Temperatur nicht fügen.

Für die Abhängigkeit dieser Moduln von der T erhielt Hr. Sutherland damals folgende Formeln (ic für den Moment der Einfachheit wegen die Bezi Sutherland's):

$$\frac{n}{N} = 1 - \left(\frac{\vartheta}{T}\right)^2$$

und

$$\frac{q}{Q} = 1 - 0{,}823\,\frac{\vartheta}{T},$$

wo n und N den Torsionsmodul bei der absoluten Tem bez. bei absolutem Nullpunkt, q und Q den Elastic bei bez. denselben Temperaturen und T die Schmelzt bedeuten.

1) W. Sutherland, Ann. d. Phys. 8. p. 474. 1902.
2) Cl. Schaefer, l. c.
3) W. Sutherland, Phil. Mag. (5) 32. p. 31. 1891.

Ich halte beide Formeln, die Hr. Sutherland für das Intervall von 0—100° C. experimentell geprüft und bestätigt gefunden hat, *für direct falsch* und werde dies zeigen, indem ich die nach diesen Formeln berechneten mittleren Temperaturcoeffienten für das Intervall von 0—100° C. zusammenstelle mit den von Katzenelsohn[1]) einwandsfrei[2]) für dieses Intervall bestimmten. Für die procentische Aenderung des Torsionsmoduls ergiebt sich so:

Material	Δk nach	
	Sutherland	Katzenelsohn
Platin	1,59	1,64
Eisen	2,114	3,10
Silber	4,365	7,10
Aluminium	8,408	21,30
Zink	8,958	40,0
Blei	22,63	80,0

Diese Zahlen, die zum Teil um mehrere Hundert Procent voneinander abweichen, zeigen, dass die Fehler *systematische* sind: sie werden um so grösser, je niedriger die Schmelztemperaturen sind. Schon dieser Umstand beweist die Unrichtigkeit dieser Sutherland'schen Formel; mit der Gleichung für den Elasticitätsmodul steht es nicht besser. Eine Discussion der Sutherland'schen Experimente lässt dies fehlerhafte Resultat als verständlich erscheinen: Mittel und Ausführung sind gänzlich unzulänglich und die Versuchsanordnung trägt einen völlig provisorischen Charakter. Um nur einen Punkt herauszugreifen, hat Hr. Sutherland die Erwärmung und Temperaturbestimmung sehr leicht genommen: es ist in keinem einzigen seiner Versuche erwiesen, dass der Draht wirklich überall die nämliche Temperatur hatte; teilweise ist es sogar sicher, dass dies nicht der Fall war. Ferner hat Hr. Sutherland sich gerade das *schlechteste* Material zur Untersuchung vorgenommen, nämlich Blei, Zinn, Zink und noch einige andere Metalle mit niedrigem Schmelzpunkt. Schon bei

1) N. Katzenelsohn, l. c.

2) Abgesehen von einer unterlassenen Correction, weswegen seine Werte sämtlich etwas zu klein sind.

Zimmertemperatur ist mit diesem Material kaum zu
für höhere Temperaturen muss ich nach meinen Erf
die Möglichkeit, einwandsfreie Resultate zu erzielen,
weg bestreiten. Dazu noch ist dieses Material durc
genanntes „käufliches", d. h. *verunreinigtes*, während
bekannt ist, dass schon relativ geringe Beimengu
elastischen Eigenschaften vollkommen zu ändern vermö
experimentellen Bestimmungen kann ich demgemäss
Beweiskraft zuerkennen. Aber selbst angenommen,
perimentellen Resultate Sutherland's seien richtig
doch die Grenzbedingung, die er seiner Formel für den
modul auferlegte, falsch und infolge dessen die gan
chung hinfällig. Nach derselben wird nämlich beim
punkte der Torsionsmodul gleich Null. Nun ist es
dass eine *Flüssigkeit* keine Torsionselasticität besit
beim Schmelzpunkt existirt auch die *feste* Phase, und
handelt es sich hier allein; dieselbe besitzt natürli
endlichen Wert des Moduls. Ein gutes Beispiel für das
bietet *Eis* bei 0° C.: weder *Elasticitäts-* noch *Torsi*
sind gleich *Null*, sondern haben noch recht erhebliche
dagegen besitzt der Quercontractionscoefficient μ seinen
Wert $^1/_2$. Damit erledigt sich auch der *principielle* E
den Hr. Sutherland gegen meine Berechnung der S
temperatur nach der Formel

$$(1 + \mu_0)\frac{1 - \alpha T}{1 - \beta T} = {}^3/_2 \ ^1)$$

erhoben hat. —

Aus diesen Gründen erscheint mir der Schluss unab
dass weder Sutherland's Theorie noch Experimente ei
frei, daher auch nicht im Mindesten geeignet sind, über
keit oder Unrichtigkeit meiner eigenen Ergebnisse zu ents

Charlottenburg, Physik. Institut d. Techn. Hoc
im Juli 1902.

1) Cl. Schaefer, l. c.

(Eingegangen 30. Juli 1902.)

12. *Ueber das Verhalten des krystallinischen Wismuts im Magnetfeld;* von *Louis Lownds.*

(Zweite Mitteilung.)

§ 1.

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung einer früheren über das thermomagnetische und thermoelektrische Verhalten des krystallinischen Wismuts.[1]) Sie enthält Bestimmungen der elektrischen Widerstandsänderung im Magnetfelde, des Halleffectes und der Wärmeleitungsfähigkeit im Magnetfeld und aussserhalb des Magnetfeldes für den in der früheren Arbeit gebrauchten Wismutkrystall. Die elektrische Widerstandsänderung und der Halleffect wurden parallel und senkrecht zur krystallographischen Hauptaxe bestimmt. Das Verhältnis der Wärmeleitungsfähigkeit parallel und senkrecht zur Hauptaxe wurde gemessen.

§ 2. Die Veränderung des elektrischen Widerstandes im Magnetfeld.

Die Krystallplatte *a b c d* (Fig. 1) war in einen kleinen Holzrahmen *A B C D* eingesetzt, der $4^1/_2$ cm lang, $2^1/_2$ cm breit und 1 cm dick war. Ein rechteckiges Stück war bei *a b c d* ausgeschnitten, sodass die Platte genau hineinpasste; die vordere Krystallfläche war bündig mit der vorderen Fläche des Holzes. Es kamen zwei derartige Rahmen zur Verwendung, je nachdem der Effect parallel oder rechtwinklig zur Richtung der Hauptaxe zu messen war. Durch die Platte wurde mit Hülfe von Drähten, welche an die bei *a b* und *c d* befindlichen Kupferstreifen angelötet waren, ein Strom geschickt. Diese Kupferstreifen waren fest an den Krystall ge-

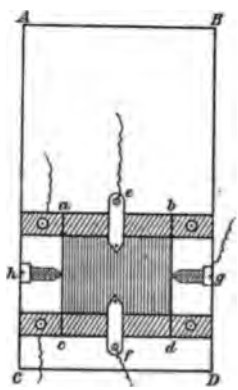


Fig. 1.

1) L. Lownds, Ann. d. Phys. 6. p. 148. 1901.

schraubt und zwischen ihnen und der Platte schmale Stanniolstreifen, um guten Contact zu ein Durchbrechen zu vermeiden. Zwei Messing *e* und *f* dienten als Elektroden bei der Messung differenz zwischen irgend zwei Punkten der P Contacte waren so abgepasst, dass sie zwei auf Kupferstreifen senkrechten Linie befindliche P berührten. Dann wurde ein Strom von bekannter die Platte geschickt und die Potentialdifferenz zwi beiden Punkten gemessen. Darauf wurde das und die Bestimmung wiederholt, während der die Platte auf dieselbe Stärke wie früher ein Wenn e_0 die Potentialdifferenz ohne Magnetfeld, stand zwischen den Punkten, I die Stromstärke die entsprechenden Werte bei erregtem Magnetf dann ist

$$I = \frac{e_0}{w_0} = \frac{e}{w}.$$

Also

$$\frac{w}{w_0} = \frac{e}{e_0}$$

und die procentische Widerstandszunahme im Fel

$$= 100\,\frac{w - w_0}{w_0} = 100\,\frac{e - e_0}{e_0}.$$

Der Strom wurde nur auf einen Augenblick sodass Erwärmungswirkungen vermieden wurden. tialdifferenzen wurden vermittelst der Compensat gemessen, wobei ein Drehspulgalvanometer von ho stande zur Anwendung kam.

Inductionswirkungen seitens des zur Herstell tentialgefälles verwandten Stromes vermied ich in dass ich einen Schlüssel benutzte, der erst diesen stellte und dann den Galvanometerkreis schloss. Messung im Magnetfeld dieses die ganze Zeit über e war, fand keine Inductionswirkung durch dasselbe

Strom I, der von der Grössenordnung 1—2 wurde mit einem Ampèremeter gemessen, dessen bis $^1/_2$ Proc. gingen. Die elektromotorischen K von der Ordnung 300—600 Mikrovolt und konn mindestens 1 Proc. bestimmt werden.

Es fanden Beobachtungen statt:

1. bei gewöhnlicher Temperatur, während die ganze Platte in ein Petroleumbad tauchte;

2. bei -79° C. in einer Mischung von Kohlensäureschnee und Aether, die in einem versilberten Dewar'schen Gefäss enthalten war;

3. bei -186° C. in flüssiger Luft.

Der absolute Widerstand zwischen den beiden Elektroden e und f, bez. $w_0 = e_0/I$ ermöglicht uns die annähernde Berechnung des specifischen Widerstandes ϱ der Platte.

Wir haben

$$\varrho = \frac{w_0 \cdot a}{l} \text{ Ohm pro } \square\text{cm/cm}^3,$$

wo a den Querschnitt der Platte und l die Entfernung zwischen den Elektroden bedeutet. Da l von der Grössenordnung 5 mm war und geringe Unregelmässigkeiten an den Krystallkanten bestanden, kann dieses Ergebnis nur angenähert richtig sein. Die Bestimmung von ϱ für beide Richtungen in der Platte wurde bei allen drei Temperaturen ohne Lagenänderung der Contacte vorgenommen.

Die Resultate für die procentische Widerstandsänderung sind in Tab. I gegeben und auf den Figg. 2 u. 3 graphisch dargestellt. Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf den Fall parallel zur Hauptaxe, die punktirten Linien auf den Fall senkrecht zur Hauptaxe.

Tabelle I.

Widerstandsänderung.

	Parallel zur Hauptaxe			Senkrecht zur Hauptaxe		
Temp.	22,5°	−79°	−186°	14°	−79°	−186°
Feldstärke	$100\frac{(w_0-w)}{w_0}$	$100\frac{(w_0-w)}{w_0}$	$100\frac{(w_0-w)}{w_0}$	$100\frac{(w_0-w)}{w_0}$	$100\frac{(w_0-w)}{w_0}$	$100\frac{(w_0-w)}{w_0}$
2120	5,0	22,5	33,5	3,9	9,6	6,1
3120	9,2	37,7	44,2	7,3	14,2	9,7
3500	12,1	43,1	47,4	8,6	15,7	10,6
4980	19,8	62,1	56,5	14,3	21,5	11,4

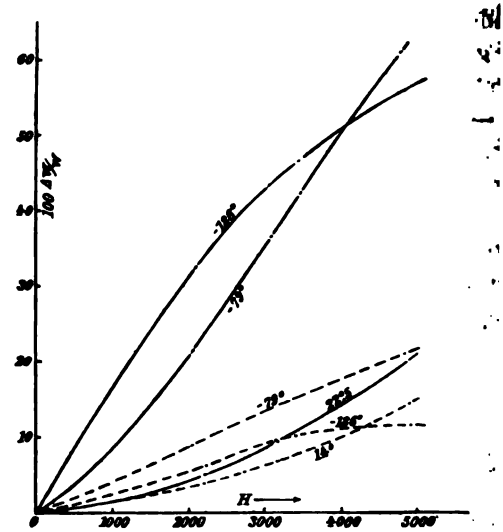


Fig. 2.

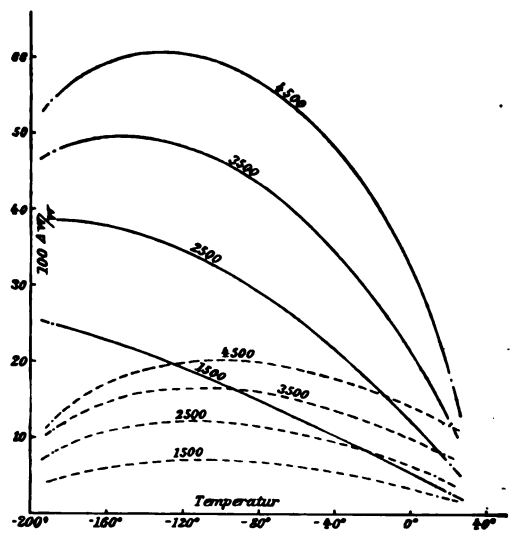


Fig. 3.

Tab. II giebt die specifischen Widerstände für l
tungen und im Nullfelde für die verschiedenen Tem

zusammen mit den von v. Everdingen[1]) bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Werten.

Tabelle II.

Parellel zur Hauptaxe		Senkrecht zur Hauptaxe		
Temp.	ϱ C.G.S.	Temp.	ϱ C.G.S.	
15°	269 000	15°	151 000	
− 79	379 000	− 79	135 000	
−186	234 000	−186	86 000	
15°	348 000	15°	204 000 229 000 222 000	Everdingen

v. Everdingen hat einige Beobachtungen der Widerstandszunahme im Magnetfeld für krystallinisches Wismut angestellt. Folgende mögen zum Vergleich dienen.

Richtung	Temp.	Feldstärke	Procentische Widerstandszunahme	
			Everdingen	Lownds
∥	15°	4600	13 %	27 %
⊥	15°	4600	9,9%	12,5 %

Nach v. Everdingen's Beobachtungen ist das Verhältnis der Widerstände (ohne Feld) für beide Richtungen wie 1 : 1,68, während es sich für die von mir benutzte Krystallplatte wie 1 : 1,78 darstellt. Das Verhältnis der thermoelektrischen Kräfte für beide Richtungen (∥ und ⊥) war zwischen den Temperaturen 10° und 100° mit Bezug auf Kupfer 1 : 1,91.

§ 3. Der Halleffect.

Die Hallconstante C ist durch die Gleichung

$$E = C\frac{I \cdot \mathfrak{H}}{d}$$

definirt, wo auf Fig. 4 E die Potentialdifferenz zwischen den Punkten a und b darstellt, wenn ein Strom von der Stärke I

1) E. van Everdingen, Comm. Phys. Lab. Univ. Leyden 61. 1900.

von *A* nach *B* fliesst und die Kraftlinien auf der Pla
senkrecht stehen. Vor Erregung des Feldes wird ange
dass *a* und *b* auf ein
potentialen Linie liege
der Strom *I* von *A* nac
und die Richtung des
die auf der Figur an
ist, dann ist der Effec
wenn der Hallstrom vo
das Galvanometer nac
Bei gewöhnlicher Te
ist für Wismut das V
negativ.

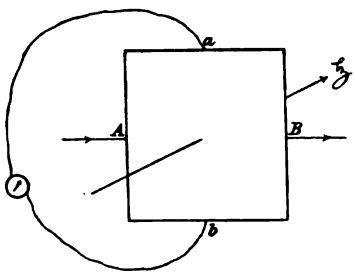


Fig. 4.

Bei der Messung des Halleffectes an meiner Kry
waren zwei verschiedene Fälle möglich. Das Magne
immer senkrecht zur Hauptaxe, aber Strom *I* war
Richtung entweder parallel oder rechtwinklig. Dies
wurde vermittelst der Kupferstücke *a b* und *c d* d
Platte geleitet. Zwei kleine Messingschrauben *g* und
die auf die Seiten des Krystalles fest aufdrückten, w
Elektroden zur Messung der Hall'schen elektromo
Kraft *E* benutzt. *g* konnte in der Längsrichtung des K
bewegt werden und war so abgepasst, dass beim Du
des Stromes *I* die elektromotorische Kraft zwischen
so klein wie möglich war. Es war nicht möglich, die S
genau auf eine äquipotentiale Linie einzustellen, doch k
Einstellungsfehler auf den Mittelwert der Constante
wahrnehmbaren Einfluss. Die elektromotorische Kra
mit Hülfe der Compensationsmethode gemessen. B
Methode ist man von den Widerstandsänderungen de
die auf Rechnung des Magnetfeldes kommen, unabhän
Erregung des Feldes wurde ein Strom von bekannte
durch die Platte geschickt und die elektromotorisc
zwischen den Punkten *g* und *h* gemessen. Dann w
Feld erregt, der Strom auf dieselbe Stärke einges
die elektromotorische Kraft wiederum gemessen. Die
dieser beiden Ablesungen ergab die Hall'sche elektrom
Kraft *E*. Die Messungen wurden mit entgegengesetzten
wiederholt — und so wurde auch für beide Stromri

verfahren, nachdem die Richtung des Feldes umgekehrt worden war. Als Maass des Effectes wurde sodann das Mittel aus diesen vier Werten angenommen. Um Erwärmung der Platte infolge des Stromdurchganges zu vermeiden, wurde Strom I nur momentan geschlossen. Ein Schlüssel diente dazu, diesen Primärkreis und unmittelbar darauf den secundären Stromkreis, der die Hallelektroden verband, zu schliessen; wenn die Hall'sche elektromotorische Kraft nicht genau compensirt war, wurde eine Ablenkung des Galvanometers wahrgenommen. Nach Probiren fand ich zwei Einstellungen, bei deren einer eine Ablenkung nach der einen Richtung stattfand, während sie für die andere in entgegengesetzter Richtung erfolgte. Diese Einstellungen differirten voneinander um nicht mehr als 1 Proc., und ihr Mittelwert wurde als Nullpunkt angenommen. Da der Primärstrom zuerst geschlossen wurde, so wurden Inductionswirkungen des primären auf den secundären Stromkreis vermieden.

Die Ergebnisse für beide Richtungen und für die drei Temperaturen sind in Tab. III und IV enthalten und in Fig. 5 und 6 graphisch dargestellt. Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf den Fall, dass der Primärstrom der Hauptaxe parallel läuft, die punktirten Linien auf den Fall, dass der Primärstrom senkrecht zur Hauptaxe fliesst. Fig. 6 giebt den Mittelwert für die beiden Richtungen.

Die Stromrichtung mit Bezug auf die Hauptaxe scheint nur einen geringen Einfluss auf die Constante zu haben. Dies ist auch schon von v. Everdingen[1]) bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet worden. Dieser fand bei einer Temperatur von 15° C. und einer Feldstärke von 4600 C.G.S.-Einheiten $C = -8{,}0$ und für eine Feldstärke $= 2600$ C.G.S. $C = -10{,}2$, wenn der Strom zur Hauptaxe parallel ging. Im anderen Falle fand er bei Benutzung von drei verschiedenen Platten für die Feldstärke 4600 C.G.S. $C = -10{,}6$, $-8{,}8$ und $-8{,}2$, und für die Feldstärke 2600 C.G.S. $C = -12{,}6$, $-11{,}1$ und $-10{,}6$. Diese Werte sind von derselben Grössenordnung wie die von mir gefundenen.

---

1) E. van Everdingen, l. c.

Tabelle III.

Halleffect. Primärstrom ∥ zur Hauptaxe.

$\mathfrak{H}$	I Amp.	Temperatur 16° E.M.K. M.-V.	Temperatur 16° E M.-V.	Temperatur 16° C	Temperatur −79° E.M.K. M.-V.	Temperatur −79° E M.-V.	Temperatur −79° C	Temperatur −186° E.M.K. M.-V.	Temperatur −186° E M.-V.	Temperatur −186° C
+4980	+2	−289			−109			+187		
+4980	−2	+302	290	−10,8	+107	89	−8,16	−188	222	+ 7,88
−4980	+2	+287			+ 69			−255		
−4980	−2	−284			− 71			+258		
+3500	+2	−227			−127			+148		
+3500	−2	+232	226	−11,4	+135	117	−5,92	−150	175	+ 8,85
−3500	+2	+222			+104			−203		
−3500	−2	−222			−104			+199		
+3120	+2	−204			−134			+137		
+3120	−2	+206	200	−11,3	+133	122	−6,92	−139	161	+ 9,13
−3120	+2	+196			+111			−186		
−3120	−2	−196			−110			+188		
+2120	+2	−145			−122			+111		
+2120	−2	+146	142	−11,8	+124	115	−9,60	−109	126	+10,4

Tabelle IV.

Halleffect. Primärstrom ⊥ zur Hauptaxe.

$\mathfrak{H}$	I Amp.	Temperatur 16° E.M.K. M.-V.	Temperatur 16° E M.-V.	Temperatur 16° C	Temperatur −79° E.M.K. M.-V.	Temperatur −79° E M.-V.	Temperatur −79° C	Temperatur −186° E.M.K. M.-V.	Temperatur −186° E M.-V.	Temperatur −186° C
+4980	+2	−256			−162			+100		
+4980	−2	+256	254	− 9,02	+155	67	−2,38	− 99	183	+6,51
−4980	+2	+261			− 20			−271		
−4980	−2	−245			+ 29			+264		
+3500	+2	−194			−196			+ 76		
+3500	−2	+194	197	− 9,97	+198	95	−4,81	− 77	148	+7,51
−3500	+2	+208			0			−225		
−3500	−2	−195			+ 13			+216		
+3120	+2	−178			−151			+ 70		
+3120	−2	+175	178	−10,1	+158	99	−5,61	− 69	135	+7,62
−3120	+2	+185			+ 43			−202		
−3120	−2	−174			− 44			+198		
+2120	+2	−128			−148			+ 58		
+2120	−2	+124	125	−10,4	+144	94	−7,85	− 59	106	+8,89
−2120	+2	+127			+ 45			−161		
−2120	−2	−128			− 42			+148		

Es ist bemerkenswert, dass bei gewöhnlicher T
nur sehr geringe Dissymmetrie im Effecte für die b
gegengesetzten Feldrichtungen stattfindet. Bei niedr

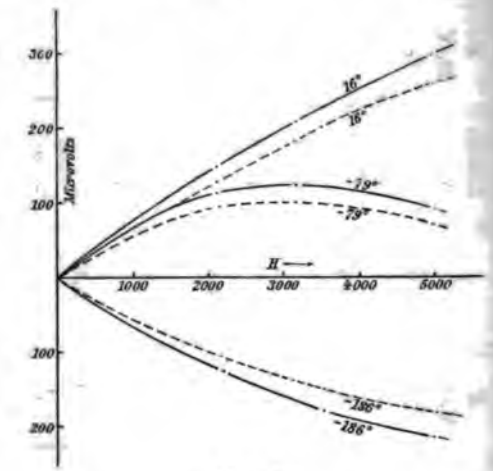


Fig. 5.

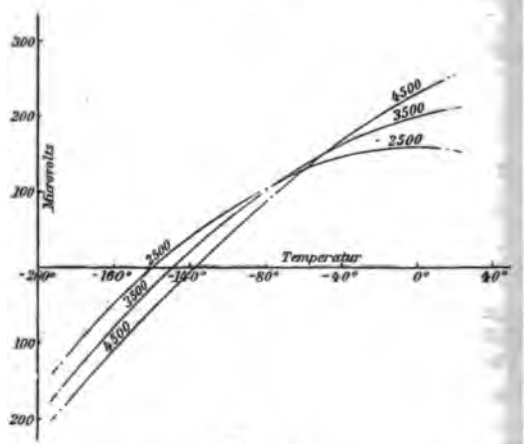


Fig. 6.

peratur ist diese Dissymmetrie ausgeprägter. Sie s
wenig zu variiren, je nachdem wie der Krystall auf
wie aus Tab. V zu ersehen ist, welche Ablesunge
schiedenen Einstellungen der Contacte enthält.

Tabelle V.

Halleffect. Temperatur − 186°.

$\mathfrak{H}$	I Amp.	Einstellung I		Einstellung II	
		E.M.K.	E M.-V.	E.M.K.	E M.-V.
0	+2	−153		−141	
+4980	+2	− 53	+100	− 34	+107
0	+2	−153		−142	
0	−2	+153		+142	
+4980	−2	+ 54	− 99	+ 36	−107
0	−2	+153		+144	
0	+2	−153		−147	
−4980	+2	−430	−271	−409	−258
0	+2	−166		−156	
0	−2	+166		+156	
−4980	−2	+430	+264	+409	+256
0	−2	+160		+151	
		Mittel = 183		Mittel = 182	

Tabelle VI.

Halleffect. Temperatur 16°.

$\mathfrak{H}$	I Amp.	Einstellung I		Einstellung II	
		E.M.K.	E M.-V.	E.M.K.	E M.-V.
0	+2	− 61		+ 9	
+4980	+2	−317	−256	−228	−237
0	+2	− 61		+ 9	
0	−2	+ 58		− 12	
+4980	−2	+314	+256	+230	+241
0	−2	+ 58		− 11	
0	+2	− 62		+ 9	
−4980	+2	+199	+261	+281	+271
0	+2	− 62		+ 12	
0	−2	+ 52		− 16	
−4980	−2	−193	−245	−269	−253
0	−2	+ 52		− 16	
		Mittel = 254		Mittel = 250	

sind beide umgekehrt und erscheinen als helle Linien auf dunklem Grunde.

2568,1, 2575,2 } *d*, äusserst schwach.

Die Linien bei 2810 fallen in die Wasserbande.

3082,3, 3092,62, 3092,96 } *d*, anscheinend nicht verschoben,

3587,1 *s u*, *h*, schwach,

3944,1, 3961,7 } *d*, *u*, schwach.

Die übrigen Linien fehlen.

Kupfer.

Auch bei Kupfer findet man ein, wenn auch nicht so intensives continuirliches Spectrum wie bei Aluminium, dazu die schon erwähnten Wasserbanden.

Umgekehrt sind ausser den letztgenannten nur die beiden Linien 3244,7 und 3274,1 des Kupfers, die sehr verbreitert und anscheinend nicht versshoben, auf continuirlichem Grunde stehen und so für das Spectrum charakteristisch sind. Daneben giebt es in der Nähe von 2500 noch einige helle, vereinzelte Linien, denen im Spectrum des Luftfunkens nichts entspricht.

Im Ultraviolett sind die Kupferlinien bedeutend lichtstärker als im Luftfunken.[1])

2369,97 schwach *u*,

2400,2 schwach *u*,

2403,6 nach Rot verbreitert.

Von hier ab bis 281 sind alle Linien einseitig nach Rot verbreitert, anscheinend ohne Verschiebung. Sie sind bedeutend gegen den Luftfunken verstärkt. Es folgen die beiden Hauptlinien 3244,7 u. 3274,1.

3308,1 *u*, *h*, schwach,

3602,1, 3599,2 } *s u*, schwach, *h*,

4275,4 *h*, *u*, einseitig nach Rot verbreitert,

4587,2 *s u*, *h*,

4651,3, 4674,98 } *u*, *h*, nach Violett scharf. (*h M*?)

4704,8 sehr schwach,

5105,8, 5153,4, 5218,5 } *h*, *u*, verstärkt,

5292,8 *u*, nach Rot verstärkt, ebenso stark wie 5153.

Bonn, Physikal. Institut.

1) Vgl. hierzu J. M. Eder u. E. Valenta, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien Sep. 1896; J. M. Eder, l. c. Sep. p. 1—25. 1893; G. A. Hemsalech, Spectres d'étincelles p. 102. Paris 1901.

(Eingegangen 31. Juli 1902.)

der Wärmeleitungsfähigkeit für die beiden Richtungen. Die Ergebnisse sind:

Nullfeld $\frac{\perp}{\parallel}$ 1,42,

4980 C.G.S. $\frac{\perp}{\parallel}$ 1,80.

Die entsprechenden Werte für die elektrische Leitungsfähigkeit sind:

Nullfeld $\frac{\perp}{\parallel}$ 1,78,

4980 C.G.S. $\frac{\perp}{\parallel}$ 1,87.

§ 5.

Yamaguchi[1]) fand, dass das Verhältnis des thermomagnetischen Transversaleffectes zur procentischen Widerstandsänderung im Magnetfelde praktisch von der Feldstärke unabhängig ist, ausgenommen bei gewöhnlicher und höherer Temperatur und für kleinere Feldstärken. Er erhielt folgende Daten für eine elektrolytische Wismutplatte.

Feldstärke	$m : \frac{\Delta w}{w}$			
	−119°	−30,5°	+10°	+62°
1293	—	—	9,8	−29
2650	28	32	19	− 6
4120	27	35	32	+ 6,7
6120	24,5	35	31	+27
8650	24	34	31	—

Fig. 7 giebt die Curven für den thermomagnetischen Transversaleffect für die Temperaturen, bei denen die Beobachtungen angestellt wurden, wieder. Daneben sind eingezeichnet die Curven für die procentische Widerstandsänderung unter dem Einflusse des Magnetfeldes bei diesen Temperaturen. Letztgenannte Curven sind durch Interpolation aus Figg. 2 u. 3 erhalten. Allem Anscheine nach besteht in vorliegendem Falle keine einfache Beziehung zwischen den Erscheinungen, doch

1) E. Yamaguchi, Ann. d. Phys. 1. p. 214. 1900.

durch spontane Desozonisirung[1]) zerstörten Ozonmolecüle der Zahl der im Cubikcentimeter vorhandenen Ozonmolecüle proportional ist, d. h.

$$(1) \qquad dn_1 = b \cdot \frac{n_2}{v} \cdot dt - (a + a') \cdot \frac{n_1}{v} dt,$$

wo v das Volumen des Gemisches bedeutet, b, a, a' Constanten sind und a auf die ozonzerstörende Wirkung des Stromes, a' auf die spontane Desozonisirung sich bezieht.

Nach der Constitution des Ozons, wenn n die Zahl der Sauerstoffmolecüle beim Ozongehalt 0:

$$(2) \qquad 2n = 3n_1 + 2n_2.$$

Also, wenn

$$(3) \qquad \frac{b}{v} = \beta, \quad \frac{a}{v} = \alpha, \quad \frac{a'}{v} = \alpha',$$

$$(4) \qquad dn_1 = -\left(\alpha + \alpha' + \frac{3\beta}{2}\right) \cdot n_1 \, dt + \beta \cdot n \, dt,$$

oder endlich, wenn

$$(5) \qquad \frac{2(\alpha' + \alpha) + 3\beta}{2} = \frac{1}{\theta},$$

$$(6) \qquad \frac{n_1}{n} = \varepsilon,$$

$$(7) \qquad d\varepsilon = -\frac{\varepsilon}{\theta} dt + \beta \cdot dt.$$

Daraus

$$(8) \qquad \varepsilon = \varepsilon_\infty \left(1 - e^{-\frac{t}{\theta}}\right) + \varepsilon_0 \cdot e^{-\frac{t}{\theta}},$$

wenn ε_0 und ε_∞ bez. den Anfangs- und Endwert von ε bedeuten. Beginnt man mit reinem Sauerstoff, so ist $\varepsilon_0 = 0$.

Man bestimmt experimentell zusammengehörige Werte von t und ε, sowie ε_∞ und findet dann

$$(9) \qquad \begin{cases} \theta = \dfrac{t \cdot \log e}{-\log \delta}, \\ \text{wo} \\ \delta = \dfrac{\varepsilon_\infty - \varepsilon}{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}. \end{cases}$$

1) Die Annahme, welche in Bezug auf die spontane Desozonisirung hier gemacht wird, ist berechtigt, da in den benutzten Apparaten die mit n_1^2 proportionale spontane Desozonisirung durch innere Ursachen gegen die mit n_1 proportionale spontane Desozonisirung durch äussere Ursachen völlig zurücktritt (vgl. E. Warburg, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 1126. 1901).

13. *Ueber die Bedingungsgleichungen der aplanatischen Brechung von Strahlenbündeln in beliebigen krummen Oberflächen; von Ludwig Matthiessen.*

Die Brechung eines astigmatischen Strahlenbündels mit zwei Brennlinien in beliebigen krummen Oberflächen ist von Carl Neumann[1]) in übersichtlicher Weise formulirt durch folgende Gleichungen:

$$\text{(Ia)}\quad \begin{cases} \dfrac{-\varrho_1\varrho_2}{\varrho_2\cos\varepsilon^2+\varrho_1\sin\varepsilon^2}\cdot\dfrac{\sin e_1\cos e_2^2}{\sin(e_2-e_1)}\left[\dfrac{\cos\vartheta_1^2}{x_0}+\dfrac{\sin\vartheta_1^2}{\xi_0}\right] \\ \dfrac{+\varrho_1\varrho_2}{\varrho_2\cos\varepsilon^2+\varrho_1\sin\varepsilon^2}\cdot\dfrac{\sin e_2\cos e_1^2}{\sin(e_2-e_1)}\left[\dfrac{\cos\vartheta_2^2}{x_2}+\dfrac{\sin\vartheta_2^2}{x_1}\right] = 1, \end{cases}$$

$$\text{(IIa)}\quad \begin{cases} \dfrac{-\varrho_1\varrho_2}{\varrho_2\sin\varepsilon^2+\varrho_1\cos\varepsilon^2}\cdot\dfrac{\sin e_1}{\sin(e_2-e_1)}\left[\dfrac{\sin\vartheta_1^2}{x_0}+\dfrac{\cos\vartheta_1^2}{\xi_0}\right] \\ \dfrac{+\varrho_1\varrho_2}{\varrho_2\sin\varepsilon^2+\varrho_1\cos\varepsilon^2}\cdot\dfrac{\sin e_2}{\sin(e_2-e_1)}\left[\dfrac{\sin\vartheta_2^2}{x_2}+\dfrac{\cos\vartheta_2^2}{x_1}\right] = 1, \end{cases}$$

$$\text{(IIIa)}\quad \begin{aligned} &\frac{-\varrho_1\varrho_2\sin e_1\cos e_2\sin 2\vartheta_1}{(\varrho_1-\varrho_2)\sin(e_2-e_1)\sin 2\varepsilon}\left[\frac{1}{x_0}-\frac{1}{\xi_0}\right]+ \\ &\frac{\varrho_1\varrho_2\sin e_2\cos e_1\sin 2\vartheta_2}{(\varrho_1-\varrho_2)\sin(e_2-e_1)\sin 2\varepsilon}\left[\frac{1}{x_2}-\frac{1}{x_1}\right]=1. \end{aligned}$$

Hierin bedeuten ϱ_1 und ϱ_2 die Krümmungsradien des Haupt- und Nebennormalschnittes des Incidenzpunktes, ε das Azimut der Einfallsebene gegen den Hauptnormalschnitt, e_2 und e_1 den Einfalls- und Brechungswinkel des Axenstrahles, x_0 und ξ_0 die Abscissen der Brennlinien b_1 und b_2 des einfallenden, x_2 und x_1 die Abscissen der Brennlinien a_1 und a_2 des gebrochenen Strahles, ferner ϑ_1 und ϑ_2 die Azimute der Focalebenen Σb_1 und $\Sigma_1 a_1$, $90^0+\vartheta_1$ und $90^0+\vartheta_2$ die Azimute der Focalebenen Σb_2 und $\Sigma_1 a_2$ gegen die Einfallsebene.

1) C. Neumann, Ber. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wissensch., math.-phys. Kl. p. 58. 1880; L. Matthiessen, Schlömilch's Zeitschr. f. Mathem. u. Phys. 33. p. 167. 1888; L. Gartenschläger, Inaug.-Diss. p. 10ff. Rostock 1888.

Es ist nun von Interesse, die Bedingungen aufzu unter welchen die Brechung eines homocentrischen S bündels in einer beliebigen Fläche ebenfalls eine h trische oder aplanatische wird.

Wenn das einfallende Strahlenbündel homocentris $\xi_0 = x_0$ ist, so werden die Formeln folgende:

$$\text{(Ib)} \quad \left\{ \frac{\varrho_1 \varrho_2 \sin e_1}{(\varrho_2 \cos \varepsilon^2 + \varrho_1 \sin \varepsilon^2) \sin (e_2 - e_1)} \left\{ - \frac{\cos e_2^2}{x_0} + \frac{\sin e_2}{\sin e_1} \cos e_1^2 \right. \right.$$
$$\left. \left(\frac{\cos \vartheta_2^2}{x_2} + \frac{\sin \vartheta_2^2}{x_1} \right. \right.$$

$$\text{(IIb)} \quad \left\{ \frac{\varrho_1 \varrho_2 \sin e_1}{(\varrho_2 \sin \varepsilon^2 + \varrho_1 \cos \varepsilon^2) \sin (e_2 - e_1)} \left\{ - \frac{1}{x_0} + \frac{\sin e_2}{\sin e_1} \times \right. \right.$$
$$\left. \left(\frac{\sin \vartheta_2^2}{x_2} + \frac{\cos \vartheta_2^2}{x_1} \right. \right.$$

$$\text{(IIIb)} \quad \frac{\varrho_1 \varrho_2 \sin e_1}{(\varrho_1 - \varrho_2) \sin (e_2 - e_1)} \cdot \frac{\sin e_2}{\sin e_1} \cdot \frac{\cos e_1 \sin 2\vartheta_2}{\sin 2\varepsilon} \left(\frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1} \right) =$$

Diese Formeln vereinfachen sich, wenn das Azimu ist, also die Einfallsebene im Hauptnormalschnitte lieg

$$\text{(Ic)} \quad \frac{\varrho_1 \sin e_1}{\sin (e_2 - e_1)} \left\{ - \frac{\cos e_2^2}{x_0} + \frac{\sin e_2 \cos e_1^2}{\sin e_1} \left(\frac{\cos \vartheta_2^2}{x_2} + \frac{\sin \vartheta_2^2}{x_1} \right) \right\}$$

$$\text{(IIc)} \quad \frac{\varrho_2 \sin e_1}{\sin (e_2 - e_1)} \left\{ - \frac{1}{x_0} + \frac{\sin e_2}{\sin e_1} \left(\frac{\sin \vartheta_2^2}{x_2} + \frac{\cos \vartheta_2^2}{x_1} \right) \right\} = 1.$$

Die Gleichung (III c) mit $\sin 2\varepsilon = 0$ multiplicirt schwindet identisch mit $\vartheta_2 = 90^0$, d. h. die erste Brennl liegt senkrecht zur Einfallsebene, die Gleichungen (Ic) un werden die Formeln von Reusch, nämlich:

$$\text{(Ic)} \quad \frac{-\varrho_1 \sin e_1}{\sin (e_2 - e_1)} \cdot \frac{\cos e_2^2}{x_0} + \frac{\varrho_1 \sin e_2}{\sin (e_2 - e_1)} \cdot \frac{\cos e_1^2}{x_1} = 1,$$

$$\text{(IIc)} \quad \frac{-\varrho_2 \sin e_1}{\sin (e_2 - e_1)} \cdot \frac{1}{x_0} + \frac{\varrho_2 \sin e_2}{\sin (e_2 - e_1)} \cdot \frac{1}{x_2} = 1.$$

Wenn ferner für $\varepsilon = 0$ die Fläche eine Rotationsfl und N die Normale des Incidenzpunktes, so wird $\varrho_2 =$

$$\text{(Id)} \quad \frac{-\varrho_1 \sin e_1}{\sin (e_2 - e_1)} \cdot \frac{\cos e_2^2}{x_0} + \frac{\varrho_1 \sin e_2}{\sin (e_2 - e_1)} \cdot \frac{\cos e_1^2}{x_1} = 1,$$

$$\text{(IId)} \quad \frac{-N \sin e_1}{\sin (e_2 - e_1)} \cdot \frac{1}{x_0} + \frac{N \sin e_2}{\sin (e_2 - e_1)} \cdot \frac{1}{x_2} = 1.$$

Ist das Azimut $\varepsilon = 90^0$, d. h. liegt die Einfallsebene senkrecht zum Hauptnormalschnitt, so hat man nur in (Ic) und (IIc) die Krümmungsradien ϱ_1 und ϱ_2 zu vertauschen.

Wenn weiter an die Stelle der Brechung die *Spiegelung* tritt, also $e_1 = -e_2$ wird, so gehen die allgemeinen Formeln (Ib) bis (IIIb) über in

$$\text{(Ie)} \quad \frac{\varrho_1 \varrho_2}{\varrho_2 \cos\varepsilon^2 + \varrho_1 \sin\varepsilon^2} \left\{ \frac{\cos e_2}{2 x_0} + \frac{\cos e_2}{2} \left(\frac{\cos \vartheta_2^2}{x_2} + \frac{\sin \vartheta_2^2}{x_1} \right) \right\} = 1,$$

$$\text{(IIe)} \quad \frac{\varrho_1 \varrho_2}{\varrho_2 \sin\varepsilon^2 + \varrho_1 \cos\varepsilon^2} \left\{ \frac{1}{2 x_0 \cos e_2} + \frac{1}{2 \cos e_2} \left(\frac{\sin \vartheta_2^2}{x_2} + \frac{\cos \vartheta_2^2}{x_1} \right) \right\} = 1,$$

$$\text{(IIIe)} \quad \frac{-\varrho_1 \varrho_2}{2(\varrho_1 - \varrho_2)} \cdot \frac{\cos e_1 \sin 2\vartheta_2}{\cos e_2 \sin 2\varepsilon} \left(\frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1} \right) = 1.$$

Für $\varepsilon = 0^0$ wird $\vartheta_2 = 90^0$ und die Gleichung (IIIe) verschwindet identisch; die beiden anderen Formeln reduciren sich auf

$$\text{(If)} \quad \frac{\varrho_1 \cos e_2}{2} \left(\frac{1}{x_0} + \frac{1}{x_1} \right) = 1,$$

$$\text{(IIf)} \quad \frac{\varrho_2}{2 \cos e_2} \left(\frac{1}{x_0} + \frac{1}{x_2} \right) = 1.$$

Wenn das gespiegelte Object die Himmelskugel ist, so ist $x_0 = \infty$, und es sind die Gleichungen der beiden Bildflächen

$$x_1 = \frac{\varrho_1 \cos e_2}{2}, \qquad x_2 = \frac{\varrho_2}{2 \cos e_2}.$$

Wir wollen jetzt die Fälle untersuchen, in denen zunächst die Brechung eine *aplanatische*, also $x_1 = x_2$ wird. Bei endlichen Azimuten ε erhält man statt der Gleichungen (Ib) und (IIb):

$$\text{(Ig)} \quad \frac{\varrho_1 \varrho_2 \sin e_1}{(\varrho_2 \cos\varepsilon^2 + \varrho_1 \sin\varepsilon^2) \sin(e_2 - e_1)} \left\{ \frac{-\cos e_2^2}{x_0} + \frac{\sin e_2 \cos e_1^2}{\sin e_1} \cdot \frac{1}{x_2} \right\} = 1,$$

$$\text{(IIg)} \quad \frac{\varrho_1 \varrho_2 \sin e_1}{(\varrho_2 \sin\varepsilon^2 + \varrho_1 \cos\varepsilon^2) \sin(e_2 - e_1)} \left\{ -\frac{1}{x_0} + \frac{\sin e_2}{\sin e_1} \cdot \frac{1}{x_2} \right\} = 1.$$

In (IIIb) wird der Factor $1/x_2 - 1/x_1 = 0$, erfordert also die Relation $\sin 2\varepsilon = 0$, $\varepsilon = 0^0$ oder 90^0, d. h. aplanatische Brechung bez. Spiegelung ((Ie) bis (IIIe)) kann nur eintreten, wenn die Einfallsebene mit einem der beiden Hauptnormal-

nebenschluss regulirten Stromstärke angestellt. Das an einem Elektrometer abgelesene Spitzenpotential ging mit zunehmender Ozonisirung etwas in die Höhe, was früheren Erfahrungen entspricht.[1])

§ 8. Die spontane Desozonisirung wurde an diesem Apparat nach Beendigung der Versuche 135 Stunden lang bei 17—19° verfolgt. Es ergab sich, indem t in Stunden ausgedrückt ist:

t	0	0,57	6,33	26,5	41,2	72,3	98,4	118,0	135,3
y	15	14,8	14,2	12,3	11,2	9,2	7,7	6,6	5,7
$y^{ber.}$	—	14,9	14,3	12,5	11,2	9,0	7,5	6,8	5,8

Aus (4) ergiebt sich für diesen Fall, indem

$$\alpha = \beta = 0, \quad y = y_0 \cdot e^{-\alpha' t}.$$

Die Werte der letzten Zeile wurden mit $\alpha' = 0{,}007\,03 \frac{1}{\text{Stunde}}$ $= 0{,}000\,117 \frac{1}{\text{Minute}}$, $y_0 = 15$ berechnet und stimmen einigermaassen mit den beobachteten Werten überein.

§ 9. Ich verzeichne hierunter zunächst die Mittelwerte von drei nach § 4 angestellten Versuchsreihen bei 17°. Die Gefässe O und H befanden sich in einem Petroleumbade. Der Ausgleich der Temperatur nahm höchstens 4 Min. in Anspruch, für welche Zeit die spontane Desozonisirung nach § 8 gänzlich zu vernachlässigen ist. Indem die Stromstärke auf 25 Mikroamp. gehalten wurde, stieg das Spitzenpotential mit zunehmendem Ozongehalt von 7400 auf 8100 Volt. Die Zeit t ist von jetzt an immer in Minuten angegeben.

t	0,5	1	2	4	8	16
y	4,53	7,2	10,9	13,7	14,8	15,1
θ	1,40	1,54	1,56	1,70	—	—
$y^{ber.}$	4,18	7,22	10,98	13,98	15,0	15,1

Nach der dritten Zeile wächst θ mit wachsendem Ozongehalt; d. h. dass mit wachsendem Ozongehalt die Geschwindigkeit der Ozonbildung langsamer abnimmt, als der Ansatz (1) verlangt. Dieses Verhalten hat sich beinahe in allen Fällen gezeigt und rührt wohl davon her dass die Annahme 1 des

1) l. c. p. 313.

Beachtenswert ist der Fall aplanatischer Spiegelung, also $e_1 = -e_2$. Die Formel (III i) geht dann über in

$$x_0(\varrho_2 - \varrho_1 \cos e_2^2) = x_2(\varrho_2 - \varrho_1 \cos e_2^2) = 0.$$

Daraus folgt

$$\varrho_2 - \varrho_1 \cos e_2^2 = 0, \quad \cos e_2 = \sqrt{\varrho_2 : \varrho_1}.$$

Für ein willkürliches x_0 wird dann gemäss (I h) und (II h):

$$x_2 = \frac{x_0 \varrho_1 \cos e_2}{2x_0 - \varrho_1 \cos e_2} = \frac{x_0 \sqrt{\varrho_1 \varrho_2}}{2x_0 - \sqrt{\varrho_1 \varrho_2}},$$

für ein willkürliches x_2

$$x_0 = \frac{x_2 \sqrt{\varrho_1 \varrho_2}}{2x_2 - \sqrt{\varrho_1 \varrho_2}}.$$

Wenn im speciellen Falle dabei $x_0 = \infty$ ist (Himmelskugel), so ist die Bilddistanz $x_2 = \frac{1}{2}\sqrt{\varrho_1 \varrho_2}$, und für $x_2 = \infty$ die Objectdistanz $x_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\varrho_1 \varrho_2}$. Wenn die Fläche der Spiegelung die Rotationsfläche eines Kegelschnittes um seine Axe ist, z. B. ein gleichseitiges Hyperboloid, so ist

$$\varrho_2 = N, \quad \varrho_1 = N^2 : a^2, \quad \cos e_2 = a : N.$$

Die Object- und Bilddistanzen sind in diesem Falle

$$x_0 = \frac{x_2 N^2}{2ax_2 - N^2}, \qquad x_2 = \frac{x_0 N^2}{2ax_0 - N^2}.$$

Kehren wir noch einmal zu dem allgemeinen Falle der homocentrischen Brechung zurück, und setzen eine Rotationsfläche voraus, so ist selbstverständlich auch die Brechung an der gegenüber liegenden Seite nach dem Austritte des Strahlenbündels aplanatisch, falls den Gleichungen (I i) und (II i) genügt wird, besonders beim symmetrischen Durchgange.

Wenn ferner die brechende Fläche eine Ebene ist, also $\varrho_2 = \varrho_1 = \infty$, so gehen die Formeln (I h) und (II h) über in

(I k) $$x_2 \sin e_1 \cos e_2^2 = x_0 \sin e_2 \cos e_1^2,$$

(II k) $$x_2 \sin e_1 = x_0 \sin e_2.$$

Diesen Gleichungen geschieht nur Genüge durch $\cos e_2^2 = \cos e_1^2$, also $e_2 = e_1 = 0$.

Bei der Brechung in einer Ebene findet demnach nur Aplanatismus statt bei senkrechter Incidenz.[1]) Bei Spiegelung,

1) L. Matthiessen, Ann. d. Phys. 4. p. 847. 1901.

hervorging, nicht möglich, die Spitzenentladung zu erhalten. Es blieb nichts übrig, als in Gleichung (8) θ und ε_∞ als Unbekannte anzusehen, was bei der im § 9 dargelegten mangelhaften Uebereinstimmung der Formel mit der Beobachtung nur zu einer Schätzung führen kann.

Um die Ergebnisse für die verschiedenen Temperaturen möglichst vergleichbar zu machen, wurde θ überall aus den drei ersten Beobachtungen abgeleitet.

Die folgende Tabelle enthält die bei den verschiedenen Temperaturen gefundenen Werte von θ, ω_∞, β, α.

Temperatur	ω_∞	θ	β	α
+93°	1,23	0,690	0,0177	1,420
50	2,22	1,03	0,0214	0,939
17	3,53	1,54	0,0225	0,616
0	4,19	1,87	0,0219	0,508
−71	5,74	2,41	0,0232	0,380

In Fig. 2 ist der Verlauf von β, α, ω_∞ als Function der Temperatur graphisch dargestellt.

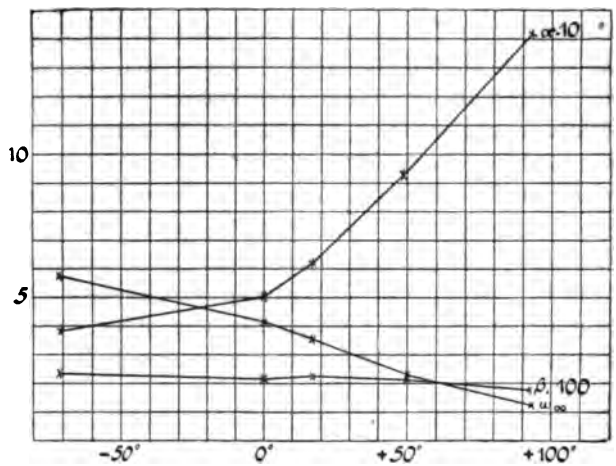


Fig. 2.

Es sei noch daran erinnert, dass infolge der Versuchsanordnung bei den verschiedenen Temperaturen die Dichtigkeit des Gases ungeändert blieb.

Der Wert der Normale verwandelt sich dadurch in

$$N = \frac{r\sqrt{\partial r^2 + r^2 \partial \vartheta^2}}{r\partial\vartheta - \operatorname{cotg}\vartheta\,\partial r}.$$

Ferner ist in Berücksichtigung der Differentialgleichung des Kegelschnittes

$$\varrho_1 = \frac{(\partial r^2 + r^2 \partial \vartheta^2)^{3/2} : r\partial\vartheta^2}{\frac{2\partial r^2}{r\partial\vartheta^2} - \frac{\partial^2 r}{\partial\vartheta^2} + r} = \frac{N(\partial r^2 + r^2\partial\vartheta^2)}{r^2\partial\vartheta^2},$$

folglich

$$N = \varrho_1 \cos e_1^2.$$

Da nun die Gleichung (I l) für alle von Null verschiedenen Werte von e_2 den Wert $x_0 = \infty$ verlangt, so ergiebt sich daraus folgendes Theorem:

Wenn bei einer beliebigen Rotationsfläche zweiter Ordnung ein gebrochenes Strahlenbündel eines sehr entfernten leuchtenden Punktes durch einen Focus geht, so ist die Brechung aplanatisch.

Dieser Satz ist von Bedeutung für die Refraction peripherischer Strahlen in der ellipsoidischen Hornhaut des menschlichen Auges.[1])

Es lässt sich nun auch, wie Detels[2]) gezeigt hat, in umgekehrter Reihenfolge das folgende Theorem beweisen.

Wenn die Strahlenbündel sehr entfernter leuchtender Punkte nach ihrer homocentrischen Spiegelung oder Brechung in einer Rotationsfläche durch einen festen Punkt gehen, so ist die Fläche von der zweiten Ordnung und der feste Punkt ein Focus.

Um diesen Satz zu beweisen, möge bezüglich des noch unbestimmten Convergenzpunktes aller gebrochenen oder gespiegelten Strahlen und einer beliebigen durch ihn gelegten Axe, $f(r, \vartheta) = 0$ die Gleichung der Axenschnittcurve einer der Flächen von der vorausgesetzten Eigenschaft sein. Es ist die Function $f(r, \vartheta)$ zu bestimmen aus der Eigenschaft, dass der Brechungswinkel e_1, welcher sich für einen beliebigen Curvenpunkt aus der Gleichung $N = \varrho_1 \cos e_1^2$ ergiebt, auch der Winkel zwischen der Normale und dem rad. vect. r ist. N, ϱ_1 und $\cos e_1$ lassen sich durch r, ϑ und ihre Differentiale ausdrücken.

---

1) L. Matthiessen, Arch. f. d. ges. Physiol. 91. p. 1. 1902.
2) Fr. Detels, Inaug.-Diss. Rostock 1887.

Negatives Spitzenpotential.

Temperatur	ω_∞	θ	β	$\alpha + \alpha$
+48°	2,41	2,90	0,00824	0,332
19	3,38	4,12	0,00807	0,231
0	4,45	4,73	0,00924	0,198

Positives Spitzenpotential.

Temperatur	ω_∞	θ	β	$\alpha + \alpha'$
+48°	0,81	3,34	0,00243	0,297
19	1,06	4,22	0,00258	0,233
0	1,42	5,08	0,00278	0,193

Bei 48° wurde $\alpha' = 0{,}014$ gefunden, d. h. 4—5 Proc. von α. Also auch in diesem Apparat ist die spontane Desozonisirung noch klein gegen die desozonisirende Wirkung des Stromes.

Im übrigen ergeben sich aus der Tabelle folgende Schlüsse:

1. Der maximale Ozongehalt ist in dem benutzten Apparat für die negative Spitzenentladung ungefähr dreimal so gross als für die positive.[1])

Wurde das durch die negative Entladung bis zur Sättigung ozonisirte Gasgemisch der positiven Entladung ausgesetzt, so ging der Ozongehalt auf den durch die positive Entladung zu erzielenden Maximalwert zurück; eine Bestätigung der im § 1 gegebenen Darstellung.

2. Die Ursache davon, dass durch die negative Spitzenentladung ein höherer Ozongehalt als durch die positive erzielt wird, liegt darin, dass die durch β gemessene ozonbildende Wirkung des Stromes für die negative Entladung ungefähr dreimal so gross ist als für die positive, während die durch α gemessene ozonzerstörende Wirkung für beide Entladungen ungefähr den gleichen Wert hat.

3. Der Temperatureinfluss ist ungefähr derselbe für die positive wie für die negative Entladung.

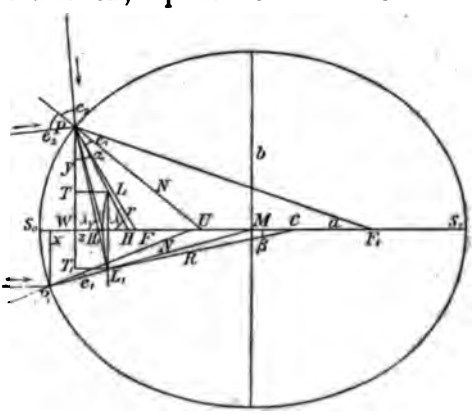
§ 12. Leitet man Sauerstoff durch einen der gebräuchlichen Ozonisirungsapparate von Siemens, von Babo, Kolbe-Berthelot u. a., so hängt der Ozongehalt des austretenden Gases von den beiden Constanten α und β ab und kann zu allgemeineren Schlüssen in der Regel nicht verwertet werden.

1) Vgl. auch A. Houzeau, Ann. de chim. et phys. (4) **22.** p. 154. 1871; E. Bichat u. A. Guntz, Ann. de chim. et phys. (6) **19.** p. 135. 1890.

schen Hornhaut des menschlichen Auges bei Periskopie zu. Die Constitution der Hornhaut und die Lage der Pupille und der Linse bringen es mit sich, dass die meisten peripherischen Strahlen im seitlichen Gesichtsfelde nahezu durch die vordere Hälfte der Linsenaxe, also annähernd durch einen festen Punkt gehen, und dass der erste Focus des Hornhautellipsoides in der vorderen Hälfte der Linsenaxe liegt. Zugleich wird auch die Voraussetzung, dass das betrachtete Object verhältnismässig weit von der brechenden Fläche entfernt sei, durch die Thatsache erfüllt, dass bei einem normalen Auge dieser Abstand zwischen 150 mm und ∞ schwankt, während der Krümmungsradius der Hornhaut nur zwischen 7,8 und 9,5 mm auf ihrer ganzen Fläche schwankt. Um die Ideen zu fixiren, möge für die äussersten Grenzen des Gesichtsfeldes der Gang der Lichtstrahlen berechnet werden, welche noch durch die Pupille ins Auge zu gelangen vermögen. Wir gehen aus von den Krümmungsverhältnissen einer normalen ellipsoidischen Hornhaut, welche von Knapp gemessen sind.

ϱ_0	a	b	d_1	f	d_1+d_2	n	r
7,81	11,01	9,27	3,6	5,07	7,2	1,3365	10 mm

Hier bedeutet ϱ_0 den Krümmungsradius des Hornhautscheitels, a und b die Halbaxen, d_1 den Ort des vorderen Linsenscheitels, $d_1 + d_2$ den des hinteren, f die Focaldistanz, n den Brechungsindex der Hornhaut, r den Krümmungsradius der vorderen Linsenfläche. Bezeichnen ausserdem x und y die rechtwinkligen Coordinaten der Hornhaut, so ist von Allvar Gullstrand für die äusserste noch messbare Grenze der Spiegelung und Durchsichtigkeit der Hornhaut $y = 5{,}4$ mm gefunden. Als Oeffnung der Pupille möge 4 mm angenommen werden. Zur Erläuterung der Berechnung diene die Figur,



Vernachlässigt man die Geschwindigkeitsänderung des Gasstromes infolge der Dichtigkeitsänderung bei der Ozonisirung, so ist $t = l/u$, wo l die Länge des Rohres, und man findet

$$\Omega = \frac{q\beta l}{1 - \frac{1}{2}\frac{\beta l}{u}},$$

für grosse Geschwindigkeit u merklich gleich $q.\beta.l$, unabhängig von der Geschwindigkeit u.

O. Fröhlich[1]) fand in der That bei solchen Versuchen, dass „die Ozonbildung mit der Geschwindigkeit, mit welcher der Sauerstoff durch die Röhre geführt wird, steigt und mit steigender Durchleitungsgeschwindigkeit asymptotisch einen Maximalwert erreicht, welcher auch bei den grössten praktisch anwendbaren Geschwindigkeiten sich nicht mehr zu ändern scheint".

1) O. Fröhlich, Elektrotechn. Zeitschr. 12. p. 342. 1891.

(Eingegangen 30. Juli 1902.)

b) *den Durchgang des Scheitelstrahles PS_1.* Hier ist $PW = 5{,}4$, $WS_1 = 1{,}541$. Daraus findet man $\alpha = 15^\circ 56'$, $e_1 = 33^\circ 40'$, $e_2 = 47^\circ 47'$, $\lambda = 74^\circ 4'$, $\mu = 88^\circ 11'$;

c) *den Durchgang PL_1 am unteren Rande der Pupille.* Hier ist $PT_1 = 7{,}4$, $T_1L_1 = 1{,}741$. Daraus findet man $\alpha = 13^\circ 14'$, $e_1 = 36^\circ 22'$, $e_2 = 52^\circ 24'$, $WH_1 = 1{,}270$, $S_0H_1 = 3{,}329$; $\lambda = 76^\circ 46'$, $\mu = 92^\circ 48'$. Demnach beträgt das halbe (laterale) Gesichtsfeld $92^\circ 48'$, was mit den Beobachtungen übereinstimmt. Da der Winkel $\beta = 11^\circ 30'$, $\lambda_1 = 76^\circ 46'$ ist, so ist der Winkel $CL_1H_1 = 88^\circ 16'$, also nahe 90°; mithin gelangen sämtliche Strahlen, die von P aus die Pupille LL_1 bestreichen, noch ins Auge.

Vergleichen wir die Breite der beiden Strahlenfächer, welche die obere und die untere Pupillenhälfte treffen, so ist $S_1H = 1{,}224$, dagegen S_1H_1 nur 0,271, also das Verhältnis der Fächerbreiten etwa 4,5; und betrachten wir den ganzen Strahlenkegel, welcher die Pupille trifft, so bleibt das Verhältnis dasselbe.

Endlich ergiebt sich aus der aplanatischen Gleichung $N - \varrho \cos e_1^2 = 0$, dass es immer zwei symmetrisch zur Normale gelegene Strahlen giebt, von denen der äussere nach dem ersten Focus, der innere durch den zweiten Focus geht. Das Ellipsoid hat also zwei aplanatische Centra des Durchganges. Je dichter die Brennpunkte zusammenliegen, desto mehr wird für das peripherische Gesichtsfeld, und zwar dasjenige, welches durch die Ränder der Pupille und den Focalabstand FF_1 begrenzt ist, die Bedingung des Aplanatismus erfüllt sein. Der grösste Astigmatismus für weit entlegene Objecte (> 200 mm) wird wahrscheinlich für den Durchgang L_1M stattfinden. Berechnen wir für denselben die numerischen Elemente, so findet man für den Pupillenrand L_1 die Ordinate $y = 2{,}9$, $N = 7{,}960$, $\varrho = 8{,}281$, $\lambda = 15^\circ 30'$, $\alpha = 74^\circ 30'$, $e_1 = 5^\circ 52'$, $e_2 = 7^\circ 51'$, das Gesichtsfeld der halben Pupille $\mu = \lambda - (e_2 - e_1) = 13^\circ 31'$. Dies ist also immer noch peripherisch; die aplanatische Gleichung würde sein

$$x_0(7{,}960 - 8{,}281 \cos 5^\circ 52'^2) = \sin 5^\circ 52' \sin 13^\circ 43' . 7{,}960 . 8{,}281.$$

Daraus würde sich ergeben

$$7{,}960 - 8{,}281 \cos 5^\circ 52'^2 = -0{,}234, \quad x_0 = -7{,}0 \text{ mm}.$$

Dicke, deren Oberflächenspannung mit der Dicke zunimmt, sobald die Dicke kleiner als die doppelte Wirkungsweite der Molecularkräfte ist.

Die schraubenförmigen Schläuche bei den Metallsalzvegetationen (§§ 27, 29, 36) fanden dadurch ebenfalls ihre Erklärung.

Gewundene ebene Schraubenflächen sind ebenfalls eine Gleichgewichtsfigur der Oberflächenspannung. Man erhält sie aus Seifenwasser oder Plateau'scher Glycerinseifenlösung, indem man einen geraden Metalldraht in einen Glascylinder von 60 × 3 cm stellt, dessen Boden 1 cm hoch von einer Schicht dieser Flüssigkeit bedeckt ist. Taucht man den horizontalen, 2 cm langen Arm eines rechtwinklig gebogenen Drahtes in die Flüssigkeit und zieht ihn so heraus, dass er gleichzeitig den geraden Metalldraht und die gegenüberliegende Glaswand berührt, so entsteht eine ebene gewundene Seifenwasserlamelle, die sich an der benetzten Glaswand verschiebt und eine Schraubenfläche bildet (Fig. 84).

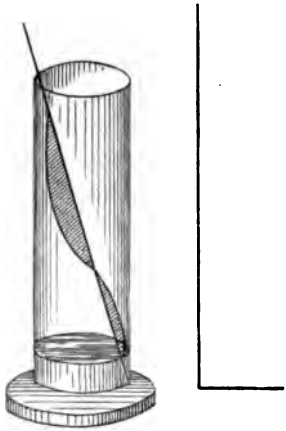


Fig. 84.

Diese Schraubenfläche entsteht auch noch mit einem geraden Draht in einem Becherglas von 7,5 × 4,5 cm. Wird aber der gerade Draht in einen niedrigen Cylinder von 3 cm Höhe und 5 cm Durchmesser gestellt, so bleibt die verticale Seifenwasserlamelle zwischen Draht und Glaswand eben und bildet keine Schraubenfläche.

§ 62. *Oelartige und wässerige Lösung eines Colloids.* Wässerige Lösungen der von Graham[1]) mit dem Namen Colloide bezeichneten Substanzen — Kieselsäure, Eisenoxydhydrat, Eisenoxychlorid, Arsentrisulfid, Schwefel, Leim, Gerbsäure, Eiweiss, Stärke — haben die Eigenschaft, gleichzeitig zwei Lösungen zu bilden, eine colloidreiche Lösung *A* und eine colloidarme Lösung *B*, die nebeneinander bestehen und an ihrer gemein-

1) Th. Graham, Phil. Trans. 1861. p. 183; Chemical and Physical Researches p. 552. Edinburgh 1876.

Ueber die chemischen Wirkungen der Canalstrahlen; von G. C. Schmidt.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) habe ich nachwiesen, dass die Kathodenstrahlen stark reducirende Eigenhaften besitzen. So wurden durch dieselben Eisenchlorid in senchlorür, Quecksilberchlorid in Quecksilberchlorür, Natriumlorid in Natriumsubchlorid etc. verwandelt. Ich erklärte diese atsachen indem ich annahm, dass ein negatives Elektron r Kathodenstrahlen eine positive Valenzladung des Metalles Salze sättigt, und dass dieses dadurch in einen minderrtigen Zustand übergeht. Das Metall vermag dann nicht hr so viele Atome des Halogens zu binden, das eine enticht, verbindet sich mit einem anderen positiv dgeladenen ektron oder vereinigt sich auf eine andere Weise zu einem differenten Halogenmolecül. Es bleibt somit eine Verbindung rück, die im Vergleiche zum Ausgangsmaterial weniger alogen enthält, also reducirt ist.

Da die Canalstrahlen nach den Untersuchungen von Hrn. W. Wien[2]) eine positive Ladung, also eine den Kathodenahlen entgegengesetzte, mit sich führen, so schien es nicht sgeschlossen, dass dieselben auch in chemischer Hinsicht h den Kathodenstrahlen entgegengesetzt verhalten und *ydirend* wirken würden. Diese Annahme hat sich nicht beätigt, vielmehr wirken die Canalstrahlen zunächst nur zertzend; ob darauf eine Oxydation oder Reduction erfolgt, ngt im wesentlichen von dem Gasinhalt und der vorliegenden rbindung ab.

Ueber die chemischen Wirkungen der Canalstrahlen liegen r vereinzelte Beobachtungen vor. Nach Hrn. W. Arnold[3])

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 7. p. 321. 1902.
2) W. Wien, Wied. Ann. 65. p. 446. 1898.
3) W. Arnold, Diss. Erlangen 1897; Wied. Ann. 61. p. 326. 1897.

die aus Wasser und viel Colloidsubstanz besteht und im Innern der umgebenden wässerigen Colloidlösung *B* mit wenig Colloidsubstanz Kugeln, hohle Blasen oder Schaumwände bildet, deren Grenzflächen mit der umgebenden Flüssigkeit eine merkliche Oberflächenspannung besitzen.

Wie bei Niederschlagmembranen aus zwei Lösungen verschiedener Salze (§ 23) wird auch die Entstehung und Abscheidung der colloidreichen Lösung *A* in der colloidarmen Lösung *B* eine gewisse Zeit brauchen und eine geringe Menge der colloidreichen Lösung wird durch Contactwirkung die Abscheidung der ganzen Menge colloidreicher Lösung *A* herbeiführen, die an der betreffenden Stelle des Flüssigkeitsgemisches von *A* und *B* vorhanden ist. Es wird sich also, wie bei den Niederschlagmembranen aus zwei Lösungen verschiedener Salze, die colloidreiche (und also auch die gleichzeitig entstehende colloidarme) wässerige Lösung des Colloids in Zwischenräumen oder periodisch abscheiden.

Die Oberflächenspannung der ausgeschiedenen Lamellen von colloidreicher Lösung *A* nimmt mit der Dicke der Lamellen zu, so lange die Dicke kleiner, als die doppelte Wirkungsweite der Molecularkräfte ist. Röhrenförmige Lamellen werden dann an Stellen grösserer Wanddicke, wo sich die Flüssigkeit *A* schneller oder reichlicher ausscheidet, concav und bilden gewundene oder schraubenförmige Röhren, wie die Niederschlagmembranen (§ 23).

Bei Wasseraufnahme oder Abgabe kann sich die Oberflächenspannung an der Grenze der ölartigen Colloidlösung *A* und der wässerigen Colloidlösung *B* ändern. Sind die Lamellen der ölartigen Colloidlösung gleichwertig, so bilden sie Schaumwände mit Neigungswinkeln von 120°. Sind sie ungleichwertig, so können auch spitze oder sehr stumpfe Neigungswinkel der Schaumwände auftreten. Ist eine ölartige Lamelle fest geworden, so stehen die später entstandenen ölartigen Lamellen normal gegen die feste Wand. Die aus klebriger Substanz bestehenden ölartigen Wände der Schaumkammern können fest werden und brechen, oder sich auflösen und verschwinden, während die anderen Schaumwände noch flüssig sind, oder noch nicht die von ihrer Oberflächenspannung geforderte Gleichgewichtslage angenommen haben.

Einige Versuche wurden mit einem etwas abweichend geformten Rohr angestellt. Zwei Röhren von 6 cm Länge und 4 cm Durchmesser, welche an beiden Seiten umgebogen waren, wurden mit Siegellack zusammengekittet, nachdem ein Drahtnetz zwischen beiden gebracht war. Die Endplatten bestanden aus Zink. Da bei diesem Entladungsrohr die Kathoden- und Canalstrahlen stets mit dem Siegellack in Berührung kamen, so wurde der Gasinhalt schnell verändert, weswegen die meisten Versuche mit dem ersten Rohr angestellt wurden.

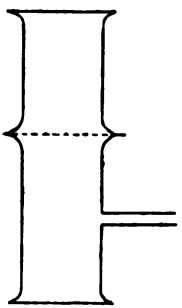


Fig. 2.

Wasserstoff und Sauerstoff wurden elektrolytisch gewonnen und durch Hindurchleiten durch concentrirte Schwefelsäure, und Streichenlassen über Aetzkali und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die benutzten Salze waren äusserst rein; ihre Darstellung und Reinigung wird bei den einzelnen Salzen mitgeteilt werden.

Luminescenzerscheinungen. Wie schon Hr. W. Arnold[1]) fand, leuchten alle Natriumsalze rotgelb, in dem Licht tritt hell die *D*-Linie auf; das Leuchten wird allmählich schwächer, ohne dass eine Färbung des Salzes auftritt. Ich kann diese Angaben durchaus bestätigen. Das von mir benutzte äusserst reine Salz war aus NaCl purissimum gewonnen worden. Dasselbe wurde in destillirtem Wasser gelöst und nach Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure durch frisch überdestillirten Alkohol gefällt. Nachdem es mehrere Male auf dem Filter mit Wasser und Alkohol ausgewaschen war, wurde es in einem Platintiegel bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet. Das so dargestellte Salz zeigte unter den Canalstrahlen anfangs eine schwach bläuliche Fluorescenz, die aber nach wenigen Augenblicken in rotbraun bez. rotgelb umschlug. Trotzdem das Leuchten mit der Zeit schwächer wurde, blieb die *D*-Linie sichtbar. In Wasserstoff war die Farbe mehr gelblich, auch hier war deutlich die *D*-Linie zu sehen.

Kaliumsalze leuchten anfangs schwach bläulich; nach ganz kurzer Zeit schlägt diese Farbe, falls das Salz etwas

1) W. Arnold, Wied. Ann. 61. p. 326. 1897.

Natrium enthält, was wohl stets der Fall ist, in gelb um, es tritt die *D*-Linie auf. Cadmiumsulfat, geglüht, leu gelb, Sidot'sche Blende grün, Quecksilber-, Eisen-, Ni Kobalt-, Mangansalze u. a. leuchteten nicht. Ebenso wie durch Kathodenstrahlen habe ich ein intensiv gef Salz durch Canalstrahlen zum Leuchten bringen können.

Von festen Lösungen leuchteten unter anderen: Z $+ x\,MnSO_4$[1]) rot; $CaSO_4 + x\,MnSO_4$ grün; $MgSO_4 + x$ M rot; $CdSO_4 + x\,MnSO_4$ gelb; $CaS + x\,Cu_2S$ bläulich.

Die Farben dieser Salze waren in Wasserstoff ide mit denen in Sauerstoff, soweit sich das beurteilen liess.

Alle untersuchten Körper verloren unter dem Einflu Canalstrahlen schnell die Luminescenzfähigkeit; hierbei ihr Licht weisslicher.

Wegen der grossen Zersetzbarkeit der Salze unte Canalstrahlen ist es schwer zu beurteilen, inwiefern die unter den Kathodenstrahlen sich von der unter den C strahlen unterscheidet. $MgSO_4 + x\,MnSO_4$ leuchtete unte Kathodenstrahlen purpur, unter den Canalstrahlen anfang eine Farbe, die bald in bläulichrot umschlug. Ebenso leu die unter den Kathodenstrahlen intensiv grün fluoresci feste Lösung von $CaSO_4 + x\,MnSO_4$ weisslichgrün und im Spectrum deutlich blau zu erkennen.

Die folgende Tabelle enthält einige Angaben übe beobachteten Spectren; die intensivste Farbe des Fluores spectrums ist stets cursiv gedruckt.

Tabelle.[2])

Substanz	Kathodenspectrum	Canalspectre
$MgSO_4 + x\,MnSO_4$	*rotes* Band, etwas gelb	*rot*, gelb, grün,
$ZnSO_4 + 1$ Proc. $MnSO_4$	*rotes* Band	*rot*, gelb, grün,
$Na_2SO_4 + 1$ Proc. $MnSO_4$	rot, *gelb*, grün	rot, *gelb*, grün,
$CaCO_3 + x\,MnCO_3$	rot, *gelb*, grün	rot, *gelb*, grün,
$CaSO_4 + x\,MnSO_4$	rot, gelb, *grün*, blau	rot, gelb, *grün*,
$CdSO_4$	rot, *gelb*, *grün*, Spur blau	rot, *gelb*, *grün*,

Die Angaben für die Canalstrahlen sind, wie schon wähnt, nicht sicher, da die Farben sich schnell infolge

1) x bedeutet ein kleiner Bruch.

2) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 56. p. 231.

Zersetzung der Präparate ändern. So habe ich niemals das schwach bläuliche Licht beim Chlornatrium, welches im ersten Augenblick beim Auftreffen der Canalstrahlen erscheint, im Spectroskop beobachten können, sondern nur das rotgelbe.

Aus der Tabelle und aus anderen Beobachtungen lässt sich folgendes Resultat entnehmen:

Während im Kathodenluminescenzspectrum eine Farbe vorherrschend ist, die anderen teils fehlen oder nur schwach ausgebildet sind, ist dies bei den Canalstrahlen nur im ersten Augenblick der Fall; nach kurzer Zeit wird das Fluorescenzlicht weisslicher dadurch, dass alle Farben des Spectrums auftreten.

Von Hrn. W. Wien[1]) sind vor kurzem eine Reihe von Fluorescenzerscheinungen unter den Canalstrahlen an Metalloxyden beschrieben worden. Da die auf nassem Wege dargestellten Oxyde nicht leuchten, während die geglühten deutlich diese Erscheinung zeigen, so schliesst er, dass nicht die gewöhnlichen Oxyde als solche unter dem Einfluss der Canalstrahlen fluoresciren, sondern möglicherweise höhere Oxyde, die sich bei der Verbrennung bilden und unter der Bestrahlung bei Abgabe von Sauerstoff in niedere Oxyde verwandeln.

Ich glaube, dass diese Erscheinungen anders erklärt werden müssen. Die reinen Oxyde leuchten, wie aus den Untersuchungen von E. Wiedemann und mir hervorgeht, selbst unter den Kathodenstrahlen nicht oder nur sehr schwach; sobald sie aber eine Spur einer Beimengung enthalten, sobald also eine sogenannte feste Lösung vorliegt, fluoresciren sie in ähnlicher Weise, wie viele gelöste Farbstoffe in Wasser und Alkohol unter dem Einfluss des Lichtes. Mischt man zwei Oxyde oder zwei Salze miteinander, z. B. $CaSO_4$ mit $MnSO_4$, so leuchten sie nicht; sobald man sie aber miteinander glüht, wobei das Mangansalz in das Calciumsalz eindringt oder von dem Calciumsulfat gelöst wird, leuchtet das Mangansulfat intensiv grün. Selbst die reinsten Metalle enthalten Spuren anderer Metalle. Werden dieselben verbrannt, so entstehen feste Lösungen, die zu fluoresciren im stande sind, während beim Darstellen auf nassem Wege im allgemeinen nur inhomogene Gemische sich bilden.

1) W. Wien, Physik. Zeitschr. 8. p. 440. 1902.

silicat in verdünnte reine Salzsäure gegossen wurde, sodass ein Ueberschuss von Säure vorhanden war. Hr. Prof. Jannasch hatte die Güte, die benutzten Silicate unter seiner Leitung analysiren zu lassen. Es wurde gefunden:

für die Lösung von Natriumsilicat (spec. Gewicht 1,0529)
4,382 Proc. Na_2SiO_3 + 2,160 Proc. SiO_2,
für die Lösung von Kaliumsilicat (spec. Gewicht 1,0777)
6,596 Proc. K_2SiO_3 + 4,844 Proc. SiO_2.

Die Kiesessäurelösung wurde von dem beigemengten Kochsalz oder Chlorkalium in einem Kühne'schen Dialysator befreit, indem sie in einem U-förmigen, 1 m langen Schlauch aus Pergamentpapier mit 1000 cm² Oberfläche 3—24 Tage (gewöhnlich 12 Tage) lang mit einem langsam fliessenden Wasserstrom aus der Heidelberger Wasserleitung in Berührung blieb. Die $^1/_2$ bis 1 proc. Kieselsäurelösung gab mit Silbernitrat keine Trübung und wurde durch Kochen in einem Glaskolben oder in seltenen Fällen durch Erwärmen in einer Platinschale bei 40° eingedickt, bis sie etwa 3 Proc. Kieselsäure enthielt.

3 proc. Kieselsäurelösung liess sich zuweilen Jahre lang in geschlossenen Glasflaschen aufbewahren, ohne zu gerinnen oder zu gelatiniren.

Kieselsäurelösungen mit	1	3	5	10 Proc. SiO_2
hatten bei 20° ein spec. Gewicht	1,005	1,017	1,029	1,058

Wässerige Lösungen von Kieselsäure haben an der Grenze mit Luft nahezu dieselbe Oberflächenspannung wie Wasser.

Ein Tropfen 3 proc. Kieselsäurelösung, an einem Glasstab auf eine reine Wasseroberfläche gebracht, breitet sich nicht aus. Auf eine mit Lycopodium bestäubte Wasseroberfläche gebracht, erzeugt er nur eine staubfreie Fläche von 1 cm Durchmesser; ein Tropfen Wasser mit dem Finger aufgebracht eine staubfreie Fläche von 5 cm. Letzteres hat also eine kleinere Oberflächenspannung an der Grenze mit Luft als die Kieselsäurelösung, deren Oberflächenspannung sehr nahe 8 mg/mm betragen muss.

Die Oberflächenspannung von natriumhaltiger Kieselsäurelösung an der Grenze mit Luft ist kleiner, als die von reiner Kieselsäurelösung, da auf derselben Quecksilberfläche flache

In ähnlicher Weise werden Cadmium, Aluminium und Zink oxydirt; dagegen war auf den sogenannten edlen Metallen Silber, Gold und Platin nach vier Stunden keine Oxydation wahrzunehmen. Auch dies erklärt sich leicht, wenn wir annehmen, dass die Canalstrahlen den Sauerstoff zersetzen und nur die Atome gegebenenfalls oxydirend wirken. Ebenso wenig wie sich die edlen Metalle an der Luft trotz ihres Gehaltes an oxydirenden Substanzen, wie Ozon, Wasserstoffsuperoxyd (die sich ebenfalls in atomistischen Sauerstoff zersetzen), verändern, ebenso wenig vermag dies der durch die Canalstrahlen gespaltene Sauerstoff. Zu berücksichtigen ist hierbei noch, dass, da das Entladungsrohr vollkommen trocken ist, der atomistische Sauerstoff viel weniger intensiv wirkt, als bei Gegenwart von Wasserdampf.

Aus der Thatsache, dass Canalstrahlen den Sauerstoff zersetzen, erklärt sich auch wohl die Erscheinung, dass das Vacuum schnell schlechter wird.

Von Salzen sind nur wenige vorhanden, welche sich zu einer Prüfung eignen. Bleioxyd wurde in Sauerstoff braun; wahrscheinlich war PbO_2 entstanden, doch war die umgesetzte Menge zu gering, als dass sie der chemischen Untersuchung unterzogen werden konnte. $Pb(OH)_2$ färbte sich ebenfalls braun. Quecksilberchlorür färbte sich schwarz, wurde also ebenfalls zersetzt, die Bildung von HgOCl konnte nicht nachgewiesen werden.

Einwirkung der Canalstrahlen in Wasserstoff. Quecksilberchlorid. Weisses Quecksilberchlorid wurde während vier Stunden der Einwirkung von Canalstrahlen in Wasserstoff ausgesetzt. Trotzdem es nicht leuchtete, war es dunkler gefärbt. Beim Uebergiessen mit Ammoniak färbte es sich intensiv schwarz; es war also Quecksilberchlorür entstanden. Während aber die Kathodenstrahlen nur die äusserste Oberfläche reduciren, war hier die Einwirkung bis in die tieferen Schichten vorgedrungen.

Auf die Oberfläche des $HgCl_2$ wurde eine Flussspatplatte derart befestigt, dass die Canalstrahlen nicht direct auftreffen konnten. Nach einiger Zeit war auch hier eine Reduction wahrnehmbar. Diese Thatsache, sowie die, dass auch die tieferen Schichten reducirt sind, erklärt sich einfach, wenn wir

Durchmesser angesetzt, welche den charakteristischen Bau der Sphärokrystalle, aber zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen kein dunkles Kreuz zeigten (Fig. 86, *a*, *b*).

In der Flüssigkeit schwebten klare Fäden mit Tropfen und Schaumflocken aus ölartigen und gallertartigen Massen, die beim Bewegen der Flüssigkeit zu Boden fielen. Ausserdem bestand die Kieselsäurelösung auch noch aus colloidreicher Lösung *A* und colloidarmer Lösung *B*.

Füllt man die Kieselsäurelösung in einen verticalen Glascylinder, setzt auf diesen die Kathetenfläche eines grossen rechtwinkligen Prismas und leitet auf die andere Kathetenfläche ein horizontales Strahlenbündel von Sonnenlicht oder elektrischem Bogenlicht, so erscheint die Kieselsäurelösung milchig, wie eine trübe Mastixlösung oder Eiweisslösung (§ 11). Es sind also kleine Teilchen (Tröpfchen und Schaummassen aus colloidreicher Flüssigkeit *A*) in einer Grundflüssigkeit (colloidarmer Flüssigkeit *B*) suspendirt. Das von den suspendirten Teilchen reflectirte Licht ist, wie bei allen trüben Lösungen, parallel der Reflexionsebene polarisirt. Das normal zum einfallenden Strahlenbündel von den suspendirten Teilchen reflectirte Licht wird von einem Nicol'schen Prisma mit verticalem Hauptschnitt (horizontaler langer Diagonale der Endfläche) ausgelöscht; ist also linear polarisirt, wie wenn es an einer durchsichtigen Fläche unter einem Polarisationswinkel 45° reflectirt worden wäre. Die Erscheinungen sind ähnlich, wie bei dem in den Tyndall'schen Wolken[1]) oder in den Lallemand'schen trüben Flüssigkeiten[2]) reflectirten Licht. Die reflectirenden Teilchen sind also sehr klein gegen die Grösse der Lichtwellen.[3])

Der Glaskolben mit der Kieselsäurelösung wurde auf eine horizontale Spiegelglasplatte gestellt. Unter dieser Glasplatte war die Kathetenfläche eines rechtwinkligen Prismas mit einem Tropfen Paraffinöl befestigt. Durch die verticale Kathetenfläche wurden die von oben beleuchteten Kieselsäurelinsen mit einem horizontalen Mikroskop betrachtet.

---

1) J. Tyndall, Phil. Mag. **37**. p. 388. 1869.
2) A. Lallemand, Compt. rend. **69**. p. 189. 1869.
3) J. W. Strutt (Lord Rayleigh), Phil. Mag. **41**. p. 107. 1871.

2. Während im Kathodenluminescenzspectrum *eine* Farbe vorherrschend ist, die anderen teils fehlen oder nur schwach ausgebildet sind, ist dies bei den Canalstrahlen nur im ersten Augenblick der Fall. Nach kurzer Zeit wird das Fluorescenzlicht weisslicher dadurch, dass alle Farben des Spectrums auftreten.

3. Canalstrahlen wirken stets zersetzend und zwar zersetzen sie sowohl das Gas, als auch die bestrahlte Substanz.

4. Ist der Gasinhalt Sauerstoff, so wird dieser gespalten; befindet sich in der Röhre ein oxydabler Körper, so wird derselbe durch den atomistischen Sauerstoff oxydirt. Die Canalstrahlen wirken in diesem Fall scheinbar oxydirend.

5. Ist der Gasinhalt Wasserstoff, so wird derselbe ebenfalls zersetzt. Befindet sich im Rohr eine reducirbare Verbindung, so wird dieselbe durch den atomistischen Wasserstoff reducirt. Die Canalstrahlen wirken in diesem Fall scheinbar reducirend.

6. Die typischste Reaction für die Canalstrahlen ist die von Hrn. Arnold entdeckte Zersetzung der Natriumsalze Hierbei tritt hell die *D*-Linie auf.

Erlangen, Physik. Institut, 1. August 1902.

(Eingegangen 5. August 1902.

Zone gebrochen und beim Erstarren der Mitte gegen die ursprüngliche Lage verschoben worden.

Fig. 86a.

Fig. 86b.

Die radialen Röhren mit Anschwellungen und die auf concentrischen Zonen verteilten Blasen und Schaumzellen sind

momentanem und rechtzeitigem Durchgang der gleichen Elektricitätsmenge. Die Ausschläge A und A_0 verhalten sich wie die Geschwindigkeiten V und V_0. Setzt man dann zur Abkürzung

$$\alpha = \frac{p}{2K}, \qquad \varrho^2 = \frac{4KD - p^2}{4K^2},$$

$$c = \frac{1}{Q}\int_{\vartheta}^{\vartheta+\tau} J_\vartheta e^{\alpha t} \cos \varrho t \, dt, \quad s = \frac{1}{Q}\int_{\vartheta}^{\vartheta+\tau} J_\vartheta e^{\alpha t} \sin \varrho t \, dt,$$

und endlich

$$\eta = \frac{Kv}{qQ},$$

so ist nach Dorn

$$(1) \qquad \frac{A}{A_0} = \frac{V}{V_0} = \frac{1}{1+\eta}\sqrt{(c+\eta)^2 + s^2}\,.\,e^{-\frac{\alpha}{\varrho}\operatorname{arctg}\frac{s}{c+\eta}}.$$

Für den Fall momentaner Inductionsstösse ($\tau = 0$) und für den Fall eines inducirten Sinusstromes, wie er bei der Anwendung des Erdinductors entsteht, ist die Formel von Dorn weiter entwickelt und in eine Reihe nach Potenzen von ϑ und τ geordnet. Dabei zeigt sich, dass in beiden Fällen die Glieder erster Ordnung verschwinden. Auf diesem Umstand beruht es, dass ziemlich grobe Versehen in der Rechtzeitigkeit und relativ langsame Umdrehung des Erdinductors den ballistischen Ausschlag nur wenig fehlerhaft machen.[1])

Es schien mir der Mühe wert, zu untersuchen, ob dies für die messende Physik so wichtige Resultat allgemeine Gültigkeit besitzt, oder an die specielle Stromform gebunden ist. Es zeigte sich die Allgemeingültigkeit des Dorn'schen Resultates. Zugleich ergab sich der Einfluss, den die Constanten des Galvanometers auf die Fehlergrösse haben, gesondert von dem Einfluss der Stromform.

Um den Nachweis zu führen, wollen wir zunächst auf directem Wege die Dorn'sche Formel in anderer Gestalt her-

---

1) Nach mündlicher Mitteilung ist in dem Zahlenbeispiel, welches Dorn auf die ältere Ohmbestimmung von Kohlrausch anwendet, die Umdrehungsdauer des Inductors etwa um das Doppelte zu gross angenommen, ihr Einfluss auf das Resultat also etwa viermal zu gross geschätzt.

leiten. Unter Benutzung der bereits oben eingeführten B zeichnungen erhalten wir für die Bewegung des Galvanomet systems, d. h. für den Ausschlagswinkel x zur Zeit t, d Differentialgleichung

$$K\frac{d^2x}{dt^2} + p\frac{dx}{dt} + Dx = qJ_\vartheta. \tag{2}$$

Wenn $\vartheta > 0$ ist, d. h. wenn der Stromstoss erst nach de Durchgang durch die Ruhelage beginnt, lautet die Anfang bedingung

$$\text{für } t = 0 \text{ ist } x = 0 \text{ und } \frac{dx}{dt} = v. \tag{2a}$$

Wenn wir auch negative ϑ einbegreifen, können wir die A fangsbedingung so aussprechen:

Vor dem Beginn des Stromstosses, also für $t < \vartheta$, s die Bewegung derart sein, dass bei Fortsetzung derselb ohne Hinzukommen des Stromstosses die obige Bedingung (2 erfüllt ist.

Man erkennt leicht, dass dieser Bedingung und der Gl chung (2) die Lösung genügt

$$x = \frac{e^{\mu t} - e^{\nu t}}{\mu - \nu} v + \frac{q}{K(\mu - \nu)} \left\{ e^{\mu t} \int_\vartheta^t J_\vartheta e^{-\mu t}\, dt - e^{\nu t} \int_\vartheta^t J_\vartheta e^{-\nu t}\, dt \right\}$$

deren erster Teil die Bewegung darstellt, wie sie ohne Hin kommen des Stromstosses verlaufen würde. μ und ν sind Wurzeln der quadratischen Gleichung

$$K\mu^2 + p\mu + D = 0.$$

Die Wurzeln sind entweder reell (aperiodischer Zustand Galvanometers), oder conjugirt complex (periodischer Zustan Im letzteren Falle nimmt die Lösung die Form an

$$\frac{F(a + bi) - F(a - bi)}{i}$$

und bleibt daher stets reell.

Wenn wir uns auf die Zeit beschränken, wo der Stro stoss bereits abgelaufen ist, d. h. wenn wir $t > \vartheta + \tau$ nehm so können wir in den bestimmten Integralen der Lösung obere Grenze anstatt t einsetzen $\vartheta + \tau$, weil jenseits die

Grenze $J_\vartheta = 0$ ist. Die Integrale werden dann constant und wir setzen zur Abkürzung

$$(3) \qquad \int_{\vartheta}^{\vartheta+\tau} J_\vartheta e^{-\mu t} dt = MQ \quad \text{und} \quad \int_{\vartheta}^{\vartheta+\tau} J_\vartheta e^{-\nu t} dt = NQ.$$

Q bedeutet die Elektricitätsmenge

$$Q = \int_{\vartheta}^{\vartheta+\tau} J_\vartheta dt.$$

Danach nimmt die Lösung für $t > \vartheta + \tau$ die Form an

$$(4) \qquad x = \frac{qQ}{K(\mu - \nu)} \{(M + \eta) e^{\mu t} - (N + \eta) e^{\nu t}\}.$$

Darin ist, wie früher, zur Abkürzung

$$(5) \qquad \eta = \frac{K\nu}{qQ}$$

gesetzt.

Bildet man dx/dt, berechnet aus der Gleichung $dx/dt = 0$ die Umkehrzeit und setzt sie in den Ausdruck für x ein, so erhält man den ballistischen Ausschlag

$$(6) \qquad A = C.(M + \eta)^{\frac{\nu}{\nu - \mu}} . (N + \eta)^{\frac{\mu}{\mu - \nu}}.$$

C stellt einen Factor dar, der von M und N, d. h. von ϑ und τ unabhängig ist. Im Grenzfall $\vartheta = \tau = 0$, während die Elektricitätsmenge Q constant bleibt, wird $M = N = 1$. Durch Einsetzen dieser Werte in (6) erhält man den Ausschlag A_0 und es ergiebt sich für das Verhältnis des fehlerhaften zum idealen Ausschlag der Wert

$$(7) \qquad \frac{A}{A_0} = \left(\frac{M + \eta}{1 + \eta}\right)^{\frac{\nu}{\nu - \mu}} \left(\frac{N + \eta}{1 + \eta}\right)^{\frac{\mu}{\mu - \nu}}.$$

Wenn μ und ν imaginär sind, bleibt der Ausdruck reell und lässt sich durch Umformung in die Dorn'sche Formel (1) verwandeln, indem man setzt

$$\mu + \nu = -2\alpha \quad \text{und} \quad \mu\nu = \varrho^2 + \alpha^2.$$

Wir wollen jetzt den Ausdruck für A/A_0 aus der Form (7), die leichter zu behandeln ist, als die Dorn'sche Form (1), in eine Reihe nach Potenzen von ϑ und τ entwickeln und dann zeigen, dass die Glieder erster Ordnung verschwinden. In den

Wassergehalt, und in der Mitte dicke durchscheinende Brocken von gelatinöser noch wasserreicherer Masse mit spiralförmigen Sprüngen, die sich nach aussen verbreitern und im unteren Teile am Glase stärker gekrümmt sind, als oben an der Grenze mit Luft. Die Spiralen haben 2—2,5 mm Durchmesser und 2 bis 3 Windungen (Fig. 103, *d*, § 73). Die gelatinöse Masse zeigt in der Nähe der Sprünge negative Doppelbrechung mit optischer Axe normal zur Sprungrichtung.

Beim Eintrocknen scheidet sich aus der Kieselsäurelösung eine ölartige colloidreiche Flüssigkeit *A* zuerst in dünnen Lamellen normal zum Rande ab, später in kurzen Zwischenräumen oder periodisch. Dadurch entstehen die Zonen parallel dem Rande. Später bilden sich auch im Innern der Flüssigkeit Kugeln, Blasen und zusammenhängende Schaumwände von ölartiger Flüssigkeit *A* mit stärkerer Lichtbrechung als die Umgebung. Dadurch entsteht das porzellanartige Aussehen der Brocken für einen bestimmten Wassergehalt der Kieselsäureschäume.

Sobald die dünnen Lamellen ölartiger Flüssigkeit *A* erstarrt sind, setzen sich die neu entstehenden Lamellen von *A* an die früher entstandenen normal an.

Da bei weiterem Eintrocknen die colloidreiche Substanz *A* und die colloidarme Substanz *B* sich verschieden zusammenziehen, so entstehen Risse an der gemeinsamen Grenze beider. Die Risse, welche die Brocken begrenzen, schneiden sich dann nahezu normal.

Die spiralförmigen Sprünge entsprechen Lamellen von ölartiger kieselsäurereicher Lösung *A*, welche auf der inneren Seite an der Grenze mit kieselsäurearmer Lösung *B* eine grössere Oberflächenspannung hat, als auf der äusseren Seite, wo der Wassergehalt durch Austrocknen schon mehr abgenommen hat, als innen. Die Lamelle wird dadurch auf der Innenseite mit grösserem Wassergehalt concav, auf der Aussenseite mit kleinerem Wassergehalt und kleinerer Oberflächenspannung convex.

Scheidet sich die Lamelle ölartiger Flüssigkeit *A* aus der colloidalen Lösung nicht continuirlich, sondern periodisch ab, so bildet sie statt der Spirale concentrische Ringe und es treten später statt der spiralförmigen Risse mehrere concentrische ringförmige Risse auf.

Wir betrachten nun weiter den Ausdruck für M_0. Da die obere Grenze τ der hier vorkommenden Integrale klein ist, t also während der Integration nur kleine Werte annimmt, so liegt es nahe, die Exponentialfunction $e^{-\mu t}$ durch ihre Reihe

$$e^{-\mu t} = 1 - \mu t + \tfrac{1}{2}\mu^2 t^2 \ldots$$

zu ersetzen. Dann treten folgende neuen Integrale auf

$$(9) \qquad \Phi_1 = \frac{\int_0^\tau t\, J\, dt}{\int_0^\tau J\, dt}, \qquad \Phi_2 = \frac{\int_0^\tau t^2 J\, dt}{\int_0^\tau J\, dt} \ldots$$

und man erhält

$$(10) \qquad M_0 = 1 - \mu\, \Phi_1 + \tfrac{1}{2}\mu^2\, \Phi_2 \ldots$$

Die Integrale Φ sind von den Constanten des Galvanometers unabhängig und allein durch die Form des Stromes J bestimmt. Ferner werden alle Integrale Φ_n mit τ unendlich klein und zwar von der Ordnung, welche der Index von Φ anzeigt. Wir erhalten also die Entwickelung nach Potenzen von ϑ und τ, wenn wir eine solche nach ϑ und den Functionen Φ vornehmen. Die letztere bietet keine Schwierigkeit. Man erhält zunächst aus (8) und (10)

$$M = M_0\, e^{-\mu\vartheta} = 1 - \mu(\vartheta + \Phi_1) + \tfrac{1}{2}\mu^2(\vartheta^2 + 2\,\vartheta\,\Phi_1 + \Phi_2) + \ldots$$

Anstatt der durch (5) definirten Grösse η führen wir jetzt bequemer

$$(11) \qquad \omega = \frac{\eta}{1+\eta} = \frac{K v}{K v + q Q}$$

ein. Den Ausdruck $(M + \eta)/(1 + \eta)$, der für kleine ϑ und τ nahe gleich 1 wird, schreiben wir in der Form

$$\frac{M+\eta}{1+\eta} = 1 + (1 - \omega)(M - 1),$$

oder nach der obigen Entwickelung von M

$$\frac{M+\eta}{1+\eta} = 1 + (1-\omega)[-\mu(\vartheta + \Phi_1) + \tfrac{1}{2}\mu^2(\vartheta^2 + 2\,\vartheta\,\Phi_1 + \Phi_2) + \ldots],$$

und analog durch Vertauschen von μ und ν

$$\frac{N+\eta}{1+\eta} = 1 + (1-\omega)[-\nu(\vartheta + \Phi_1) + \tfrac{1}{2}\nu^2(\vartheta^2 + 2\,\vartheta\,\Phi_1 + \Phi_2) + \ldots].$$

Hieraus ergiebt sich gemäss der Formel (7) entweder dire nach dem binomischen Lehrsatze, oder bequemer durc Logarithmiren und Reihenentwickelung die gesuchte Da stellung. Wir beschränken uns auf Glieder zweiter Ordnun da die höheren ohne allgemeines Interesse sind, und erhalt

$$\frac{A}{A_0} = 1 - \tfrac{1}{2}\mu\nu(1-\omega)[(\Phi_2 - \Phi_1^2) + \omega(\vartheta + \Phi_1)^2].$$

Die Glieder erster Ordnung sind fortgefallen. Nun ist $\mu\nu = D/$ oder, ausgedrückt durch die Schwingungsdauer T_0 des u gedämpften Systems, $\mu\nu = \pi^2/T_0^2$. Danach erhalten wir en lich für den relativen Fehler des ballistischen Ausschlag den Wert

$$(12) \qquad \frac{A - A_0}{A_0} = -\frac{\pi^2(1-\omega)}{2\,T_0^2}[(\Phi_2 - \Phi_1^2) + \omega(\vartheta + \Phi_1)^2],$$

wo Φ_1 und Φ_2 durch die Formeln (9) und ω durch (11) d finirt ist. Um für ω einen anderen Ausdruck zu gewinn nehmen wir für einen Augenblick an, die Elektricitätsmen $Q = \int J\,dt$ flösse momentan, d. h. ehe x einen merklich Wert erlangt. Für die von dem vorangehenden Ausschla herrührende Anfangsgeschwindigkeit v haben wir dann ein etwas anderen Wert v_0 zu setzen; und durch den Stromst wird dieser auf V_0 erhöht. Für den Geschwindigkeitszuwac $V_0 - v_0$ ergiebt sich in bekannter Weise durch Multiplicati der Differentialgleichung (2) mit dt und Integration über d kleine Zeitintervall des Stromstosses die Beziehung

$$K(V_0 - v_0) = q\,Q.$$

Setzt man dies in (11) ein, so kommt

$$\omega = \frac{v}{v + V_0 - v_0},$$

oder, da wir uns auf Grössen zweiter Ordnung beschränke also in dem Fehlergliede $v = v_0$ setzen dürfen,

$$\omega = \frac{v_0}{V_0}.$$

Hiernach kann man, wie das auch Dorn thut, ω durch das Dämpfungsverhältnis k ausdrücken und zwar bei den verschiedenen Methoden in verschiedener Weise. Man erhält

$$(13)\qquad \begin{cases} \text{bei einmaligem Stromstoss} & \omega = 0, \\ \text{bei Multiplication} & \omega = \frac{1}{k}, \\ \text{bei Zurückwerfung} & \omega = -\frac{1}{k^2}. \end{cases}$$

Die Formel (12) lässt sich noch etwas anders schreiben, insofern Φ_1 von erster, Φ_2 von zweiter Ordnung in Bezug auf τ ist. Wir können daher setzen

$$(14)\qquad \Phi_1 = \varepsilon\tau, \quad (\Phi_2 - \Phi_1^2) = a\tau^2,$$

wo a und ε zwei Zahlen sind, die von der Stromform abhängen. Danach wird

$$(15)\qquad \frac{A - A_0}{A_0} = -\frac{\pi^2}{2T_0^2}(1-\omega)\left(a\tau^2 + \omega(\vartheta + \varepsilon\tau)^2\right).$$

Man hat es in der Hand, die Verzögerung ϑ nicht als unbeabsichtigten Fehler aufzufassen, sondern durch sie einen bestimmten Anfangsmoment des Stromstosses festzulegen. Man kann dann ϑ so wählen, dass das zweite Glied der Klammer verschwindet, d. h. dass $\vartheta + \varepsilon\tau = 0$ wird. Die Zeit

$$\vartheta_0 = -\varepsilon\tau = -\Phi_1,$$

gerechnet von dem Augenblick, in welchem das Galvanometersystem durch die Ruhelage geht, wählt man also zweckmässig zum Beginn des Stromstosses. Verspätet man denselben um den Betrag z gegen diesen Zeitpunkt, so wird $\vartheta = -\varepsilon\tau + z$ und die Formel (15) geht über in

$$(16)\qquad \frac{A - A_0}{A_0} = -\frac{\pi^2}{2T_0^2}(1-\omega)(a\tau^2 + \omega z^2).$$

Ein positives und ein negatives z, d. h. eine Verspätung und eine Verfrühung von gleichem Betrage gegen den Anfangsmoment ϑ_0 bringen die gleiche Wirkung hervor.

Ueber die Zahlenwerte a und ε lassen sich einige allgemeine Angaben machen. Sie hängen zunächst nur von der Form des Stromes, nicht von seiner absoluten Stärke ab,

d. h. sie bleiben ungeändert, wenn man die Stromstärke einem constanten Factor multiplicirt. Dies geht daraus her dass nach der Definition (9) das Gleiche für die Functionen Φ_1

Hieraus lässt sich sogleich die Folgerung ziehen, d der relative Fehler unabhängig ist von der absoluten Grö des Ausschlages. Wenn es also nur auf das Verhäl zweier mit verschiedener Stromstärke (Elektricitätsmenge), a gleicher Stromform und Stromdauer erhaltenen Ausschläge kommt, wie z. B. bei der Bestimmung der Inclination mit d Erdinductor, so fällt der von der Stromdauer τ herrühre erste Teil des Fehlers heraus. Der ganze Fehler fällt fo wenn ausserdem der Stromstoss in jeder Periode zur gleich aber sonst beliebigen Zeit ϑ beginnt. Um den Einfluss vermeidlicher Unrechtzeitigkeiten möglichst gering zu mach wird man aber auch dann die günstige Zeit $\vartheta_0 = -\varepsilon\tau$ z Beginn des Stromstosses wählen.

Wenn ferner J während des Stromstosses das Vorzeich nicht wechselt, lässt sich zeigen, dass ε zwischen 0 und und α zwischen 0 und $\frac{1}{4}$ liegt. Für ε folgt die Behaupt nach der Definition (14) ohne weiteres aus dem in (9) gebenen Wert von Φ_1 durch Anwendung des Mittelwertsat auf das im Zähler stehende Integral. Man lässt den Facto unter dem Integralzeichen und setzt einen bestimmten mi leren Wert $\varepsilon\tau$ des anderen Factors t vor das Integral. kommt

$$\int_0^\tau t J\,dt = \varepsilon\tau \int_0^\tau J\,dt$$

und daher

$$\Phi_1 = \varepsilon\tau.$$

Behandeln wir ebenso das Integral in Φ_2 und setzen

$$\int_0^\tau t^2 J\,dt = \int_0^\tau t.tJ\,dt = \varepsilon'\tau \int_0^\tau tJ\,dt = \varepsilon'\varepsilon\tau^2 \int_0^\tau J\,dt,$$

also

$$\Phi_2 = \varepsilon'\varepsilon\tau^2,$$

so liegt auch ε' zwischen 0 und 1. Man erkennt aber auch dass $\varepsilon' > \varepsilon$ sein muss, weil bei dem Ausdruck $tJdt$ die mas

er oberen Grenze des Integrales zu liegenden Werte relativ ehr Gewicht haben, als bei dem Ausdruck $J\,dt$, und weil eswegen der vor das Integral tretende Wert des anderen actors $t = \varepsilon'\,\tau$ näher an der oberen Grenze liegen muss als $\varepsilon\,\tau$. ür den Ausdruck $a = \varepsilon\,(\varepsilon' - \varepsilon)$ ergiebt sich also die Bedingung

$$0 \leqq \varepsilon \leqq \varepsilon' \leqq 1$$

nd daraus folgt weiter

$$0 \leqq a \leqq \tfrac{1}{4}.$$

Der obere Grenzwert $a = \frac{1}{4}$ wird erreicht für $\varepsilon = \frac{1}{2}$ und $= 1$. Dies trifft thatsächlich ein, wenn der Strom J aus zwei leichgrossen, durch das Zeitintervall τ getrennten momentanen tromstössen besteht. Die untere Grenze $a = 0$ wird nur für $\tau = 0$, d. h. einen einzigen momentanen Stromstoss erreicht.

Man kann den Ausdruck $\Phi_2 - \Phi_1^2$, aus welchem a berechnet wird, als Doppelintegral darstellen in der Form

$$\Phi_2 - \Phi_1^2 = \frac{1}{2\,Q^2} \int_0^\tau \int_0^\tau J_t\, J_z (t - z)^2\, dt\, dz,$$

wo J_t und J_z die Stromfunction J mit dem Argument t bez. z bedeuten und Q die Elektricitätsmenge ist. Aus dieser Form ist ebenfalls ersichtlich, dass $\Phi_2 - \Phi_1^2$ und damit a stets positiv, also $\varepsilon' > \varepsilon$ ist, wenn J während des Stromstosses die Richtung nicht wechselt.

Wenn die Stromcurve J symmetrisch zur Mitte des Intervalls τ liegt, so ist stets $\varepsilon = \frac{1}{2}$. Denn durch Einführung der Symmetriebedingung $J(t) = J(\tau - t)$ ergiebt sich aus (9)

$$\Phi_1 = \tfrac{1}{2}\,\tau.$$

Bei allen symmetrischen Stromcurven liegt also der günstige Anfangsmoment $\vartheta_0 = -\Phi_1$, durch welchen der Fehler des Ausschlages auf das erste Glied

$$\frac{A - A_0}{A_0} = -\frac{\pi^2}{2\,T_0^2}\,(1 - \omega)\,a\,\tau^2$$

reducirt wird, so, dass die Ruhelage des Galvanometersystems in der Mitte des Intervalls τ passirt wird.

Oeffnung der Glasröhrchen die concave Seite zu, waren also schon vor Zusatz des farbigen Wassers vorhanden. Die farbigen sichtbaren Wände hängen durch unsichtbare Schaumwände zusammen, denn sie bilden bei zufälligen Erschütterungen eine gleichzeitig zitternde Schaummasse, eine Gallerte.

Ein 0,6 mm breiter Streifen vom Rande einer auf Quecksilber erstarrten Kieselsäurelamelle wurde in Methylenblauwasser ($^1/_{10\,000}$) gelegt und speicherte den Farbstoff zunächst nur in einer 0,1 mm breiten Randzone, die sich tiefblau färbte. In dieser Randzone hatten sich auch Sphärokrystalle ausgebildet.

Nach drei Tagen war aber die Verteilung des Farbstoffs eine ganz andere geworden, und hatte sich die ganze Lamelle tiefblau gefärbt.

Je nach der Menge des gespeicherten Farbstoffs sind die abgeschiedenen Kieselsäurelamellen verschieden gefärbt und erscheinen deren Contouren oft tiefblau. Ich werde später (§ 70, Fig. 95) zeigen, dass die Kieselsäurelamelle aus vielen zusammenhängenden Schaumzellen besteht. In grosse Schaumzellen dringt die gefärbte Flüssigkeit schnell ein. Dann ist die Kieselsäurelamelle in wenigen Minuten dunkelblau gefärbt. In kleine Schaumzellen dringt die gefärbte Flüssigkeit langsam ein. Dann ist der Rand gefärbt, während die Mitte noch farblos erscheint.

Aehnliche Erscheinungen zeigten sich, wenn man zwei Glasröhrchen von 8 × 1 mm mit 3 proc. statt mit concentrirter Kieselsäurelösung füllte, unter ein Deckglas mit Wasser legte und nach einigen Minuten Methylenblauwasser zusetzte.

Am Rande der auf Quecksilber erstarrten Gallerte zeigen sich gewöhnlich durchsichtige Kugeln oder Linsen von grösserer Lichtbrechung als die Umgebung, oder aus diesen entstandene Sphärokrystalle von 0,0003—0,2 mm Durchmesser mit dunklem Kreuz zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen und negativer Doppelbrechung, welche die Farbe einer Gipsplatte von λ erniedrigen in den Quadranten $\fallingdotseq$ zur Mittellinie des Gipses und erhöhen in den Quadranten $\perp$ zur Mittellinie des Gipses.

Die Linsen halte ich für ölartige lufthaltige Kieselsäure, welche eben besprochen wurde.

5. *Gedämpfter Strom. (Inductionsspule.)* $J = J_0 e^{-t/\tau_0}$ Die eigentliche Stromdauer ist unendlich. Doch kommen nur solche Fälle in Betracht, bei denen der Strom bis auf einen verschwindenden Rest abgelaufen ist, bevor die Umkehr des Galvanometers eintritt. In den Integralen (9) ist es dann einerlei, ob wir bis zu einer willkürlichen, hinreichend grossen Grenze τ oder bis ∞ integriren. Thun wir das letztere, so werden Φ_1 und Φ_2 Functionen von τ_0 allein und wir erhalten

$$\Phi_1 = \tau_0, \qquad \Phi_2 = 2\,\tau_0^2,$$

also

$$\Phi_2 - \Phi_1^2 = \tau_0^2.$$

(Eingegangen 7. August 1902.)

16. *Eine Fehlerquelle bei magnetometrischen Messungen;* von *Th. Erhard.*

Bei Anwendung der magnetometrischen Methode auf magnetische Untersuchung von Eisensorten pflegt man Wirkung der Magnetisirungsspule auf das Magnetometer du eine Compensationsspule aufzuheben. Man verfährt gewö lich so, dass man, erste Hauptlage angenommen, diese C pensationsspule conaxial mit der Magnetisirungsspule auf anderen Seite des Magnetometers aufstellt, durch beide Spu denselben Strom so hindurch führt, dass das Magnetom von jeder Spule entgegengesetzt abgelenkt wird, wie von anderen, und die Compensationsspule so lange in ihrer Ax richtung verschiebt, bis das Magnetometer wieder seine fangslage im magnetischen Meridian erreicht hat. Wird d der zu untersuchende Eisenkörper in die Magnetisirungss eingeführt, so rührt die Ablenkung des Magnetometers jeder Stromstärke nur vom Magnetismus des Eisens her, Strom in den Spulen lenkt nicht ab.

Man macht hierbei nun gewöhnlich die Annahme, d durch diese Compensation die directe Wirkung des Magn sirungsstromes auf das Magnetometer in jeder Beziehung seitigt sei. Dies ist jedoch im allgemeinen nicht der F vielmehr wird bei der beschriebenen Aufstellung der bei Spulen nur die *Ablenkungswirkung* des Feldes der Magnetisirun spule beseitigt, d. h. die senkrecht zum magnetischen Meri stehenden Componenten der Feldkräfte beider Spulen he sich auf. Dass auch etwaige im magnetischen Meridian liege Componenten der Kräfte beider Spulenfelder sich am Ort Magnetometers aufheben, darf aber nicht ohne weiteres genommen werden, vielmehr muss dies erst besonders na gewiesen, oder der Betrag der etwa vorhandenen Stör

d. h. die durch diese Spulenkräfte verursachte Verstärkung oder Abschwächung des Erdfeldes, bestimmt werden. Nach allen mir bekannten Beschreibungen der magnetometrischen Messungen ist etwas dieser Art bisher in der Regel nicht geschehen, es dürften daher manche so ausgeführte Messungen mit einem Fehler behaftet sein, der zwar bei schwächeren Feldern (und diese sind die wichtigsten) nur gering sein wird, bei starken aber leicht einige Procent betragen kann.

Bei einer derartigen Messungsreihe fand ich z. B., dass bei einer Feldstärke von 0,92 im Innern der Magnetisirungsspule das Erdfeld am Orte des Magnetometers um 0,024 Proc., bei der Feldstärke 3,04 um 0,080 Proc., endlich bei der Feldstärke 128,3 um 3,4 Proc. verstärkt war. Bei Messungen mit sehr starken Feldern stieg die Feldänderung, die in diesem Falle in einer Abschwächung bestand, sogar auf 8 Proc. der ursprünglichen Stärke des Erdfeldes.

Die Prüfung darauf, ob, z. B. durch eine Lage der Axe der Compensationsspule nicht genau senkrecht zum magnetischen Meridian, solche störende Kraftcomponenten vorhanden sind, geschieht sehr einfach dadurch, dass man, nachdem die Compensationsspule in der angegebenen Art eingestellt ist, eine passende, stets gleichgrosse ablenkende Kraft auf das Magnetometer wirken lässt, einmal, wenn die beiden Spulen stromfrei sind, das andere Mal, wenn ein bekannter Strom in ihnen fliesst. Ist die Ablenkung beide Male gleich, so sind auch die im magnetischen Meridian liegenden Spulenkräfte compensirt, das Erdfeld ist unverändert. Sind die Ablenkungen verschieden, so kann man entweder durch eine geringe Drehung der Compensationsspule um eine verticale Axe den Fehler beseitigen, oder die Grösse der Feldänderung aus der Grösse der Ausschläge bestimmen.

Da diese Feldänderung bei verschiedenen Strömen einfach proportional der Stromstärke ist, so genügt natürlich die Prüfung der Feldänderung mit nur einer Stärke des Magnetisirungsstromes, und es ist leicht, den Einfluss der Störung bei der Berechnung der Messresultate zu berücksichtigen. Dieser letztere Weg wird in vielen Fällen deshalb der bequemere sein, da gewöhnlich die Compensationsspule nur in

der Richtung senkrecht zum magnetischen Meridian verschi bar, aber selten bequem drehbar ist.

Die für diese Feldprüfung nötige, stets gleichgrosse lenkende Kraft wird am besten dadurch erlangt, dass man Magnetometer ein einfaches Spiegelgalvanometer benutzt u und durch seine Windungen einen passenden Strom von jed mal gleicher Stärke schickt. Die Prüfung der Feldänder ist dann äusserst einfach und sehr rasch auszuführen.

Freiberg, Bergakademie, August 1902.

(Eingegangen 19. August 1902.)

17. *Berichtigung; von O. Lehmann.*

In der Abhandlung „Künstlicher Dichroismus bei flüssigen Krystallen etc." Bd. 8, p. 914, Anm. 3 findet sich der Satz: „Solange die Elasticitätsgrenze nicht überschritten wird, tritt innere Reibung nicht auf, denn durch elastische Deformation entsteht lediglich Spannungsenergie." Derselbe sollte lauten: „Solange die Elasticitätsgrenze nicht überschritten wird, tritt innere Reibung im allgemeinen nicht in erheblichem Maasse auf, denn durch elastische Deformation entsteht lediglich Spannungsenergie, abgesehen von dem durch die elastische Nachwirkung (elastische Hysteresis) bedingten Arbeitsverlust." Als Ergänzung obiger Anmerkung sei noch beigefügt, dass unveröffentlichte Beobachtungen, welche ich vor 12 Jahren über die Elasticität von Schellack- und Guttaperchastäben in der Nähe der Uebergangstemperatur in den flüssigen Zustand (für welchen die Elasticitätsgrenze gleich Null ist) anstellte, wie zu erwarten, das Ergebnis hatten, dass *in der Nähe dieser Temperatur das Verhältnis der inneren Reibung zur Elasticität rapid zunimmt*, sodass die Nachwirkungserscheinungen sehr auffällig hervortreten. Beim Uebergangspunkt verschwindet die Elasticität, es bleibt nur die innere Reibung. Elasticität ist dabei, wie üblich, in dem Sinne vollkommener Elasticität zu verstehen, d. h. dass die deformirende Kraft wie bei einer gespannten Feder *dauernd* zu wirken vermag ohne *bleibende* Deformation hervorzurufen. In diesem Sinne ist die Elasticitätsgrenze der Flüssigkeiten gleich Null, denn sie vermögen dauernd auch nicht die kleinste Kraft zu ertragen, ohne nachzugeben. Für *vorübergehende rasche Deformationen*, z. B. Schwingungen, können sich bekanntlich auch Flüssigkeiten ähnlich wie elastische Körper verhalten, d. h. Deformationen erleiden, welche nach Aufhören der Kraft nahezu zurückgehen, sodass sie wenigstens annähernd ihre frühere Gestalt (Structur) wieder annehmen. Die ältere Undulationstheorie des Lichtes nahm

eine solche Elasticität selbst für den Aether an, um Existenz transversaler Wellen in demselben zu erklären. den durch die elastische Nachwirkung (innere Reibung) dingten Wärmeerscheinungen gesellen sich im allgeme noch Compressionswärme und Dilatationskälte. Diese hä nicht mit der inneren Reibung, sondern mit den Volu änderungen zusammen, welche mit elastischen Deformati (einfachen Schiebungen) nicht notwendig verbunden sein mü Zur Definition der Elasticität eines Körpers benutze ich halb nicht den gewöhnlichen Elasticitätsmodul, sondern Schub-(Gleit-)Modul, welcher im Gegensatz zu ersteren als der zweite Elasticitätsmodul bezeichnet wird.

(Eingegangen 13. August 1902.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

The European

Weston Electrical Instrument Co.

G. m. b. H.

Specialfabrik für elektrische Messinstrumente.

Berlin S., Ritterstrasse 88.

Die „Weston'schen Fabrikate" sind unerreicht in jeder Beziehung und warnen wir vor geringwerthiger Nachahmung.

= Cataloge =

auf Anfrage gratis.

Aperiodisches Weston-Westmeter für Gleich- und Wechselstrom.

Wissenschaftliche und technische Instrumente für elektrische und magnetische Messungen

liefern

Hartmann & Braun A.-G., Frankfurt a.M.

Die Firma unterhält ein mit allen modernen Hilfsmitteln reich ausgestattetes, unter wissenschaftlicher Leitung stehendes Laboratorium in besonderem Institutsgebäude.

Der 10 Bogen starke Katalog in 3 Ausgaben — deutsch, englisch, französisch — mit 200 Abbildungen und Beschreibungen, enthält insbesondere:

Galvanometer

verschiedener Gattung, mit Angaben über Empfindlichkeit,

alle Arten von

Widerstands-Messinstrumenten,

Normalien

nach Modellen der Physikal.-Techn. Reichsanstalt,

sämmtliche von **Fr. Kohlrausch** konstruirten Apparate,

neues Instrumentarium für Schulzwecke.

Ferner für elektrische Leitungen

Ampère- u. Voltmeter, Wattmeter u. Zähler

für Gleich- und Wechselstrom jeder Messgrösse.

M. Bornhäuser,

Zechenhausweg Nr. 14, **Ilmenau i. Thür.,** Zechenhausweg Nr. 14.

Specialität:

Hochspannungsbatterieen kleiner Accumulatore

D. R. G.-M.

nach dem Modell der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt,

in jeder Spannung, stationär oder transportabel

nebst vollständigem Zubehör in jeder Ausstattu

Transportable Batterie von 1000 Volt.
Ladespannung 125 Volt, Entladespannung regulirbar von 10 zu 10 V
Capacität bei 1000 Volt ca. 1 Ampèrestunde.
Höhe 89 cm, Breite 65 cm, Länge 87 cm, Gewicht ca. 230 kg.

Genaue Beschreibungen und Preise auf gefällige Anfrage

G. LORENZ, Chemnitz,

fertigt

alle physikalischen Apparate

in möglichst grosser und nur sorgfältiger Ausführung.

Specialität

in **Demonstrationsapparaten** für die **Hertz'schen, Marconi'schen** und **Tesla'schen Versuche,**

Lecher'sche Wellen,

elektrische Resonanzen, — Experimentirtische,

Zimmerverdunkelungen.

Reiniger, Gebbert & Schall

Elektrotechnische Fabrik

Erlangen.

Filialen: **Berlin N,** Friedrichstr. 131c. **München,** Sonnenstr. 18. **Wien IX/3,** Universitätsstr. 12.

Specialitäten:

Röntgen-Apparate neuester Konstruktionen,

Finsen- und Funkenlichttheil-Apparate,

Influenzmaschinen (D. R. P.), verbessertes System, Töpler-Holtz, von hervorragender Leistungsfähigkeit,

Volt- und Ampèremeter, Kleinmotore,

Schalttableaux für Schulen, Ventilatoren etc.

Prospecte etc. gratis.

Rich. Magen,

Optiker und Mechaniker,

Berlin NW. 40, Scharnhorststr. 34a.

Für Spiegelgalvanometer:

Planparallel-Spiegel v. 3 bis 30 mm Durchm. Ganz dünn u. leicht, sowie **Hohlspiegel** von 14 mm Durchm. 1—1_{00} etc. bis 2 Mtr. Focus. **Glasscalen** von $^1/_2$ bis 1_{00} Mtr. lang. **Maassstäbe** in Glas u. Metall (in beliebigen Intervallen) bis $^1/_{100}$ mm genau. **Interferenzgitter** für Schulen von 10—400 Striche per mm. **Planparallelgläser** jeder Stärke. **Glasprismen. Metallspiegel** in Spiegelmetall.

Preisverzeichnisse gratis.

Paul Kröplin,

Bützow i. M.,

mech. Werkstätte für Lehrmittel

Motorbetrieb,

liefert als Specialität:

Apparate

nach Hertz, Marconi, Tesla, Röntgen, Lodge und Lecher

Funkeninductoren

und polarisirte Relais.

Alleinvertrieb für Oesterreich-Ungarn:

A. Pichlers Witwe u. Sohn, Wien

UNGER & HOFFMANN

Gegründet 1878. ✻ **Dresden-A. 16.** ✻ *Gegründet 1878.*

Fabrik von Projektions-Apparaten

für wissenschaftliche Zwecke und für Vorträge. Praktische Einrichtungen für Petroleum-, Gasglühlicht, Acetylengas-, Kalklicht, Aetherlicht, elektr. Bogenlicht.

Katalog reich illustriert, 160 S. stark, gratis. Kosten-Anschläge und Rat bereitwilligst.

Louis Müller-Unkel

Braunschweig, Rebenstr. 13.

Glastechnische Werkstätte,

Gegründet 1888. Specialitäten:

Vacuumelektroscope nach H. Pflaum.

Lichtelektrische Apparate — Tesla-Apparate — Transformatoren nach Elster u. Geitel. Geissler'sche — Crookes'sche — Röntgenröhren. Spectralröhren. Glaspräcisionsinstrumente.

förmigen Blase in der Mitte (Fig. 96, *g*); Kieselsäurekörner von kugeliger, elliptischer und schraubenförmiger Gestalt mit verschieden starker Doppelbrechung (Fig. 96, *g*, *i*, *m*).

Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen zeigten die Kugeln ausser dem dunkeln Kreuz zuweilen noch dunkle Interferenzstreifen in Form von concentrischen Kreisen oder Spiralen (Fig. 96, *d*, *y*). Bei den länglichen Körnern hatten die Streifen die Form von parallelen Kreisbogen (Fig. 96, *g*). Diese dunklen Kreise wurden schärfer, wenn das Mikroskop gehoben wurde,

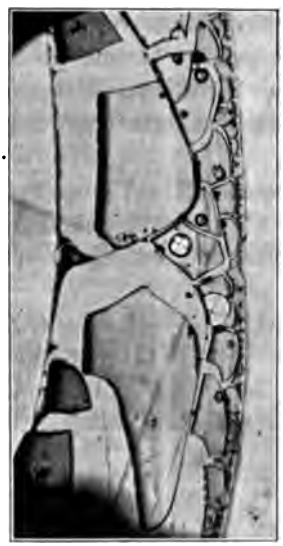


Fig. 97.

Fig. 98.

waren also eine Beugungserscheinung. Oft scheinen im Innern der Kugeln oder Körner ringförmige Schläuche oder Abteilungen mit abwechselnd grösserer oder kleinerer Doppelbrechung zu liegen. Zuweilen waren mehrere aneinander hängende Kugeln durch ebene oder kugelförmige unsichtbare Scheidewände getrennt, wie aneinander hängende Seifenblasen mit Randwinkeln von 120° und 90° (Fig. 96, *c*, *t*). Bei sehr starken Vergrösserungen konnte man in der Oberfläche oder im Innern der Kugeln, die zwischen Nicol'schen Prismen das dunkle Kreuz und die Polarisationsfarben der Sphärokrystalle zeigten, noch

Dr. Rud. Franke & Co.

Ges. m. b. H.

Fabrik elektrischer Messinstrumente

HANNOVER.

Präcisions-Zeiger-Instrumente

für

Strom- und Spannungsmessungen.

Spiegelgalvanometer.

Widerstände für Messzwecke.

Kompensatoren.

Kurvenindikatoren.

Keiser & Schmidt

Berlin N., Johannisstr. 20.

Ampèremeter und Voltmeter

nach Deprez-d'Arsonval, D. R.-P.

Funkeninduktoren, Condensatoren, Spiegelgalvanometer.

Thermo-Element

nach Angabe des Herrn Prof. Dr. Rubens.

Pyrometer

zum Messen von Temperaturen bis 1600° Celsius.

Galvanometer

zu Linde'schen Kältemessungen.

= Preisverzeichnisse kostenfrei. =

E. LEITZ,

Optische Werkstätte,

Wetzlar.

Zweiggeschäfte: Berlin NW., Luisenstr. 45.
New York 111 W., 59th Str. Chicago 32—38, Clark Str.

Neuestes Modell 1902.

Mikroskope,

Mikrotome, Mikrophotogr. und Projections-Apparate,
Photographische Objective.

Preislisten kostenfrei.

teilt. Die Mitte eines solchen Faches (Fig. 99) zeigt häufig als Kern eine kreis- oder ringförmige 0,005 mm breite Stelle mit anderer Lichtbrechung als die Umgebung, welche als helle Schliere sich abhebt und zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen noch besser hervorzutreten pflegt. Oft ist dieselbe von Newton'schen Ringen umsäumt. Bei weiterem Eintrocknen tritt an Stelle dieses Kernes oder Ringes ein ringförmiger oder spiralförmiger Riss auf, dessen Entstehung, wie die der anderen Sprünge, durch heterogene Substanz von anderer Contraction, als die Umgebung, eingeleitet wird.

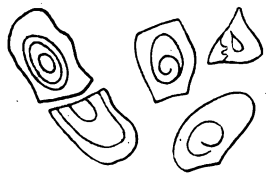


Fig. 99.

Bei starker Vergrösserung erkennt man in diesen Rissen häufig kleine Schraubenflächen mit drei und mehr Windungen. Wir werden ähnliche ringförmige oder schraubenförmige Risse später bei Eisenoxydhydrat (§ 73, Fig. 103) und bei Eiweiss wiederfinden.

Bei Zusatz von Wasser entwickelt sich aus dem Kern dieser Brocken eine grössere Menge Luftblasen, als aus den benachbarten Teilen eines Faches oder Brockens, wo sie auch ganz fehlen können. Man kann daraus schliessen, dass der Kern aus ölartiger, lufthaltiger Lösung von Kieselsäure in Wasser besteht.

Methylenblau und Bismarckbraun werden aus ihren wässerigen Lösungen weniger gespeichert im Innern, als am Rande der Brocken. Mit Methylenblau erscheint der Rand blau, das Innere weiss oder blaugrau. Letztere Farbe verschwindet bei Zusatz von Wasser.

Neben den Kernen zeigen die Brocken oft dickwandige Schaummassen mit ungleichwertigen weissen Schaumwänden, die aus umeinander gewundenen cylindrischen Fäden entstanden zu sein scheinen und ungeschlossene Zellen einschliessen (ähnlich wie in Fig. 95, *a*, *b* bei reinster Kieselsäure).

Die Stellen mit grossen ungeschlossenen Zellen speichern das Methylenblau schneller, erscheinen oft in einigen Minuten blau, während die Stellen mit kleinen ungeschlossenen Schaumzellen sich erst nach Stunden blau färben und der Rand des Brockens dann blau, die Mitte hell blaugrün oder ganz ungefärbt erscheinen kann.

17. *Berichtigung; von O. Lehmann.*

In der Abhandlung „Künstlicher Dichroismus bei flüssigen Krystallen etc." Bd. 8, p. 914, Anm. 3 findet sich der Satz: „Solange die Elasticitätsgrenze nicht überschritten wird, tritt innere Reibung nicht auf, denn durch elastische Deformation entsteht lediglich Spannungsenergie." Derselbe sollte lauten: „Solange die Elasticitätsgrenze nicht überschritten wird, tritt innere Reibung im allgemeinen nicht in erheblichem Maasse auf, denn durch elastische Deformation entsteht lediglich Spannungsenergie, abgesehen von dem durch die elastische Nachwirkung (elastische Hysteresis) bedingten Arbeitsverlust." Als Ergänzung obiger Anmerkung sei noch beigefügt, dass unveröffentlichte Beobachtungen, welche ich vor 12 Jahren über die Elasticität von Schellack- und Guttaperchastäben in der Nähe der Uebergangstemperatur in den flüssigen Zustand (für welchen die Elasticitätsgrenze gleich Null ist) anstellte, wie zu erwarten, das Ergebnis hatten, dass *in der Nähe dieser Temperatur das Verhältnis der inneren Reibung zur Elasticität rapid zunimmt*, sodass die Nachwirkungserscheinungen sehr auffällig hervortreten. Beim Uebergangspunkt verschwindet die Elasticität, es bleibt nur die innere Reibung. Elasticität ist dabei, wie üblich, in dem Sinne vollkommener Elasticität zu verstehen, d. h. dass die deformirende Kraft wie bei einer gespannten Feder *dauernd* zu wirken vermag ohne *bleibende* Deformation hervorzurufen. In diesem Sinne ist die Elasticitätsgrenze der Flüssigkeiten gleich Null, denn sie vermögen dauernd auch nicht die kleinste Kraft zu ertragen, ohne nachzugeben. Für *vorübergehende rasche Deformationen*, z. B. Schwingungen, können sich bekanntlich auch Flüssigkeiten ähnlich wie elastische Körper verhalten, d. h. Deformationen erleiden, welche nach Aufhören der Kraft nahezu zurückgehen, sodass sie wenigstens annähernd ihre frühere Gestalt (Structur) wieder annehmen. Die ältere Undulationstheorie des Lichtes nahm

J. Robert Voss,

Mechaniker,

Berlin N.O. 18, Pallisadenstr. 28.

Specialität:

Influenz-Elektrisir-Maschinen

aller Systeme

(auch die dazu gehörigen Nebenapparate)

und

Metall-Spiral-Hygrometer

in allen Ausführungen.

W. APEL, Universitäts-Mechaniker, Inh. DR. M. APEL.

Geschäftsgründung 1865. **Göttingen.** Geschäftsgründung 1865.

Chemische und physikalische Apparate.

Specialität:

Rauchgasapparate, Calorimeter zur Bestimmung des **Brennwertes** der verschiedenen **Brennstoffe** und von **Gasen**, nach Ferd. Fischer.

Thermometer nach Ferd. Fischer. (Taschenbuch für Feuerungstechniker.)

Apparat z. Bestimmung d. Dielektricitätsconstanten nach Nernst. (Zeitschr. f. physik. Chemie. XIV, 4.)

Totalreflectometer nach Kohlrausch.

Demonstrationsapparate n. Behindren und Grimaehl.

Krystallmodelle aus Salz und Glastafeln nach Klein, Naumann und Rosen.

Milchprüfungsbestecke nach Tollens.

RICHARD MÜLLER-URI, Braunschweig,

neben der Techn. Hochschule.

Neueste glastechnische Constructionen. Quecksilber-Bogenlampen. Quecksilberlicht-Röhren. Lichtelektrische Apparate. Thermometer für flüssige Luft. Elektroskope. Braun'sche Röhren. Stromdemonstrationsapparat D. R. G. M. Wärmeleitungsapparat D. R. G. M. Original-Vacuumscala etc. etc.

Günther & Tegetmeyer.

Werkstatt für Präcisions-Mechanik

Braunschweig.

Wasserstrahl-Duplicatoren. Actinometer. Quadrantenelectrometer. Electroscope mit Natriumtrocknung (D.R.G.M.). Apparate zur Messung der Electricitätszerstreuung in der Luft, etc. nach Elster und Geitel.

Registrir-Electroscope nach **Birkeland** (konstruirt für den Gebrauch bei der norwegischen Nordlicht-Expedition 1899).

Photo-theodolite für meteorologische Zwecke nach Koppe.

Ablesefernrohre.

The European

Weston Electrical Instrument Co.

G. m. b. H.

Specialfabrik für elektrische Messinstrumente.

Berlin S., Ritterstrasse 88.

Die „Weston'schen Fabrikate" sind unerreicht in jeder Beziehung und warnen wir vor geringwerthiger Nachahmung.

= Cataloge =

auf Anfrage gratis.

Aperiodische Weston-Voltmeter für Gleich- und Wechselstrom.

Wissenschaftliche und technische Instrumente für elektrische und magnetische Messungen

liefern

Hartmann & Braun A.-G., Frankfurt a.M.

Die Firma unterhält ein mit allen modernen Hilfsmitteln reich ausgestattetes, unter wissenschaftlicher Leitung stehendes Laboratorium in besonderem Institutsgebäude.

Der 10 Bogen starke Katalog in 3 Ausgaben — deutsch, englisch, französisch — mit 200 Abbildungen und Beschreibungen, enthält insbesondere:

Galvanometer

verschiedener Gattung, mit Angaben über Empfindlichkeit,

alle Arten von

Widerstands-Messinstrumenten,

Normalien

nach Modellen der Physikal.-Techn. Reichsanstalt,

sämmtliche von **Fr. Kohlrausch** konstruirten Apparate,

neues Instrumentarium für Schulzwecke.

Ferner für elektrische Leitungen

Ampère- u. Voltmeter, Wattmeter u. Zähler

für Gleich- und Wechselstrom jeder Messgrösse.

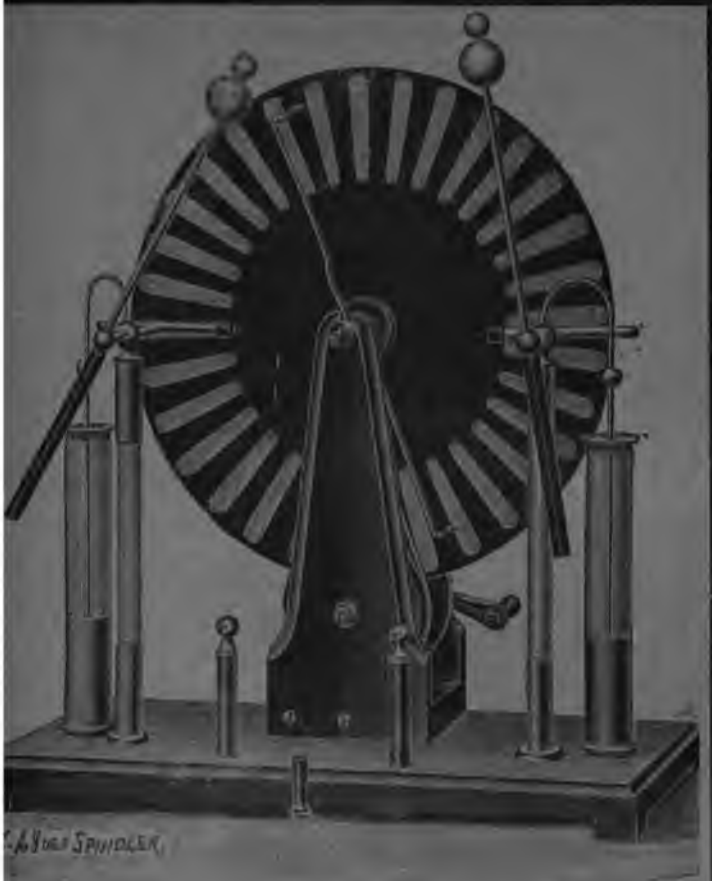
Dr. H. Geissler Nachf. Franz Müller,
Bonn a. Rhein.
Wissenschaftliche Glasapparate und Präcisionsinstrumente.
Specialität:
Elektrische Röhren nach *Geissler, Crookes, Puluj, Hittorff, Arons, Lecher etc.* — **Spectralröhren** (Argon- u. Helium-Röhren).
Röntgen-Röhren. — Braun'sche Kathodenstrahlröhren.
Tesla-Röhren. — **Luftpumpen** nach *Geissler* und *Töpler-Hagen.*
Rowland's Diffractionsgitter und Photogramme.
Feine Thermometer.
Kataloge auf Verlangen.

Elektrische Scalenbeleuchtungs-Lampen,
eingeführt in den meisten Laboratorien,
empfiehlt: **Bayerische Glühlampen-Fabrik,** G. m. b. H., München 12.

Dr. Steeg & Reuter,
Optisches Institut,
Homburg v. d. Höhe.

Specialität:
Apparate und Präparate zur Polarisation, Interferenz, Beugung, Fluorescenz, Phosphorescenz des Lichts.
Orientirte Schliffe von Mineralien und künstl. Krystallen.
Präparate aus Kalkspath, Quarz, Steinsalz, Gyps und Glimmer.
Spectral-Apparate, Glasprismen und Linsen aller Art. — Röntgenschirme.

Photometer
Spectral-Apparate
Projektions-Apparate
Glas-Photogramme
Optisches Institut von **A. Krüss**
Inh.: Dr. Hugo Krüss HAMBURG.



nfluenz-Maschinen

„Wimshurst"-Maschinen

in höchster Vollkommenheit

LFRED WEHRSEN

Berlin S. O. 33

Illustrirte Preisliste gratis

Rudolf Loës,

Leipzig-Reudnitz.
Breitkopfstrasse 7.

liefert

Hochätzungen (Buchdruckklischés)

in Zink und Kupfer — Halbton und Strich
für ein- oder mehrfarbig bei höchster Vollendung.

Kunstdruckerei.

Ateliers für Zeichnung, Lithographie und Kartographie.

LOUIS WILLE

Am Gewandhaus **Leipzig** Am Reichsgericht
Uhren- und Chronometermacher
Präcisionsregleur.
Ständig 800 Uhren aller existirenden Arten auf Lager.
Werkstatt für Neuarbeiten und Reparaturen.
Chronographen = antimagnet. Uhren.
Höchste Auszeichnungen nur eigener Arbeiten.
Goldene Medaille
in- und ausländischer Patente, Ehrendiplome.
71 amtliche Sternwartengangcertificate I. Kl.

Platin-, Gold-, Silber-Abfälle

kauft zu höchsten Preisen
M. Broh,
Edelmetallschmelzer,
Berlin SO., Wrangelstrasse 4.
Bei Einsendung erfolgt Kasse postanweisend franco.

Max Stuhl, Berlin.

Glastechnische Werkstätte,
jetzt
130 Friedrichstrasse 130
(früher Philippstr. 22).

Julius Peters, Berlin NW. 21, Thurmstr. 4.

Polarisations-Apparate

in allen Konstruktionen für wissenschaftl. u. technischen Bedarf.

Neu! *Neu!*

Calorimeter

nach Berthelot-Mahler,
verbessert nach **Dr. Kroeker**
(gesetzlich geschützt).

Arthur Pfeiffer, Wetzlar.

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und -Optik.
Gegründet 1890.

Geryk-Luftpumpen.

Kein Glas! Kein Quecksilber!
Unverwüstlich!

1/5000 mm Vacuum.

Vacuum-Stative,
Vacuum-Hähne, Vieleweg-Hähne D.R.G.M.,
Hand-Gasgebläsebrenner D.R.G.M. etc. etc.

Preislisten kostenlos.

E. DUCRETET

PARIS — 75, rue Claude-Bernard — PARIS.

Grands-Prix Expositions Universelles { Paris 1889 — Anvers 1894 / Bruxelles 1897 — Paris 1900

Cabinets de physique complets.

Appareils de Mesures électriques.

Télégraphie sans fil Popoff-Ducretet adoptée pour les grandes distances. **Téléphone haut-parleur Gaillard.** (Type R.G. et E.D., 1902.) Matériels complets Rayons X Röntgen, et courants de haute fréquence.

Photothéodolites de M. le Colonel Laussedat.

— Catalogues et notices illustrés. —

Special-Fabrik

elektrischer Messapparate

GANS & GOLDSCHMIDT

Berlin N 24. **Berlin N 24.**

Fabrikation aller in der elektrischen Messtechnik vorkommenden Instrumente u. Apparate.

negative Doppelbrechung, mit optischer Axe normal zur Sprungrichtung. Die Doppelbrechung trat besonders an den dickeren Stellen der radialen Streifen hervor. Die radialen Streifen zeigten eine Streifung normal zum Radius oder Zonen wechselnder Lichtbrechung parallel der Peripherie der Lamelle, entsprechend einer periodischen Gerinnung der Kieselsäure. Diese Streifung parallel der Peripherie trat bei Hebung des Mikroskopes noch stärker hervor, war also eine Beugungserscheinung. Ausserdem liefen auch Sprünge quer oder parallel zur Peripherie der Lamelle. An den Sprüngen, die oft langgestreckte Schraubenflächen waren, zeigten sich langgestreckte gewundene Zellen, wie in Fig. 95, *a*, *b*, von 0,001 mm Durchmesser mit dünnen Wänden. Die Sprünge trafen sich unter Winkeln von 90°, seltener unter 45°.

Am Rande der radialen Streifen, in Zonen parallel der Peripherie verteilt, lagen runde Linsen von 0,01—0,001 mm Durchmesser ohne Doppelbrechung, aber von grösserer Lichtbrechung als die Umgebung (Fig. 102, *a*).

Fig. 102.

Beim Glühen in einer Alkoholflamme sinterten die schmalen Streifen zusammen, besonders an den linsenreichen Stellen, die nach dem oben (§ 70) Gesagten wahrscheinlich alkalihaltig waren. Es waren dabei neue Blasen und aneinander hängende Schaumwände entstanden, und die Doppelbrechung teils ungeändert, teils verschwunden.

Aus Methylenblauwasser speicherte die Lamelle von geglühter Kieselsäure den Farbstoff verschieden stark. In dem tiefblau gefärbten Streifen traten am Rande — den oben erwähnten Linsen entsprechend — hellere runde Flecke auf (Fig. 102, *b*), in denen wieder hellere und dunklere runde Stellen oder concentrische Ringe mit verschiedener Färbung verteilt lagen.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

(Eingegangen 11. August 1902.)

SIEMENS & HALSKE A.-G.

Berliner Werk

Berlin SW., Markgrafenstrasse 94.

Spiegelgalvanometer
nach Deprez-d'Arsonval.

Panzergalvanometer
nach Du Bois-Rubens.

Wirbelstromfreie Spiegel-Elektrodynamometer.

Apparate für magnetische Untersuchungen.

Präzisions-Messinstrumente für Gleichstrom und Wechselstrom.

Elektrothermometer
für hohe und niedrige Temperaturen,
sowie
andere technische und wissenschaftliche elektrische Messapparate für die verschiedensten Zwecke.

schrieben worden. Er besteht (Fig. 1) aus dem senkrecht zur Axe geschliffenen Quarzring R, welcher bei den vorliegenden Versuchen eine Höhe von 14,6 mm (bei Reimerdes 10 mm) hatte, einer Grundplatte G und einer Deckplatte D, beide ebenfalls aus Quarz. Der Quarzring, welcher in Fig. 2 besonders gezeichnet ist, war in der Zeiss'schen Werkstätte in der Weise hergestellt, dass zunächst ein Vollcylinder senkrecht zur Axe mit ebenen Flächen versehen und dann erst ein Kern ausgebohrt wurde. Der obere und untere Rand des Hohlcylinders wurden dann noch in der in der Figur wiedergegebenen Weise ausgearbeitet, sodass nur beiderseits drei

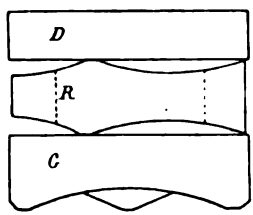


Fig. 1.

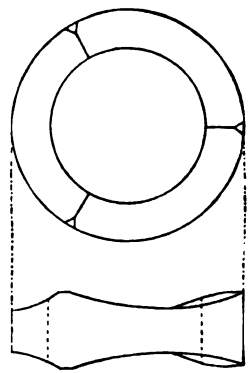


Fig. 2.

symmetrisch angeordnete Auflageflächen übrig blieben, welchen die Form kleiner Dreiecke gegeben ist. Da diese Auflageflächen den ursprünglichen Schlifflächen des Vollcylinders angehören, so gewinnt man aus der optischen Untersuchung des Kernes zugleich ein Urteil darüber, wieweit der Schliff des Quarzringes thatsächlich senkrecht zur Axe erfolgt ist. Eine von Hrn. O. Schönrock ausgeführte Messung ergab als Axenfehler des Kernes 34′. Aus dieser Abweichung entsteht nur ein weit innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegender Fehler, sodass man die für die Ausdehnung des Quarzringes gewonnenen Beobachtungsresultate als für Quarz in Richtung der Hauptaxe gültig anzusehen hat.

Der äussere und innere Durchmesser des Quarzringes betragen rund 46 bez. 30 mm.

Neuer Widerstand oder Brücke mit 100- u. 1000-Teilung.
D. R.-Patent a.

Elektrizitätsgesellschaft

Gebr. Ruhstrat,

Göttingen.

Schlitten-, Schiefer- und Porzellanwiderstände von 15 ℳ an.

Schalttafeln
auf Schiefer oder Marmor
für physikalische,
medizinische und technische Zwecke.

Dynamo-Maschinen, Elektromotoren,
sowie
Messinstrumente jeder Art.

Anfertigung elektrischer Apparate nach Zeichnung oder näherer Angabe.

Hauptkatalog gratis.

A. HAAK,

= Jena. =

Glastechnische Werkstätten.

Thermometer
für Wissenschaft und Technik,
von —200 bis +575°.

Barometer
mit constantem Nullpunkt,
eigene Construction.

Elektrische Apparate und Röhren
nach Geissler, Crookes,
Hittorff, Röntgen, Puluj, Hertz, Lenard.

Volumetrische Messinstrumente.

Illustrirte Preislisten zu Diensten.

GEORG WESTPHAL,
Celle (Hannover).
Mechanisches Institut.
Waagen und Gewichte für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

DIE

ELEKTRIZITÄT IN GASEN.

Von

Dr. Johannes Stark,
Privatdozent der Physik an der Universität Göttingen.

8°. XXVIII, 500 Seiten. Mit 144 Abbildungen.
broch. ℳ 12.—, geb. ℳ 13.—.

Aus dem Vorwort. Das vorliegende Buch stellt übersichtlich alle elektrischen Erscheinungen in Gasen zusammen, soweit sie bis zu Anfang des Jahres 1902 Gegenstand der Untersuchung waren. Hierfür war der Zeitpunkt gekommen. Denn in den letzten Jahren sind über das behandelte Gebiet so viele und zuverlässige Untersuchungen erschienen, daß ein gewisser Abschluß der experimentellen Forschung gewonnen ist. Dazu hat sich die Theorie der Erscheinungen soweit geklärt, erweitert und zur allgemeinen Geltung gebracht, daß für längere Zeit keine umstürzenden Wandlungen zu erwarten sind. — Die Litteratur ist, soweit sie dem Verfasser zugänglich war, bis zum Anfang des Jahres 1902 berücksichtigt. Um Geschlossenheit in der Entwickelung des Stoffes, um eine Übersicht über das riesige Gebiet zu gewinnen und die Handlichkeit des Buches nicht zu gefährden, mußte davon abgesehen werden, einzelne Arbeiten zu besprechen. Die Angabe, daß ungefähr 2400 Stellen aus einzelnen Abhandlungen zur Verarbeitung kamen, mag dies rechtfertigen.

Das Buch ist geschrieben für den Physiker, Mathematiker, Chemiker, Ingenieur und den weiterstrebenden Studierenden der Naturwissenschaften.

gesamt 13 cm Höhe und 14 cm Durchmesser. Der Hohlraum, in welchem der Interferenzapparat auf einem Kupfertischchen *M* steht, ist bei einem Durchmesser von $8^1/_2$ cm 8 cm hoch.

Die Heizung des Gefässes geschieht durch Dampf, welcher durch eine Oeffnung *A* in der Mitte des Gefässes von unten eintritt, den cylindrischen Mantel des Gefässes durchströmt und von da durch ein Kniestück *K* in den Deckel des Gefässes

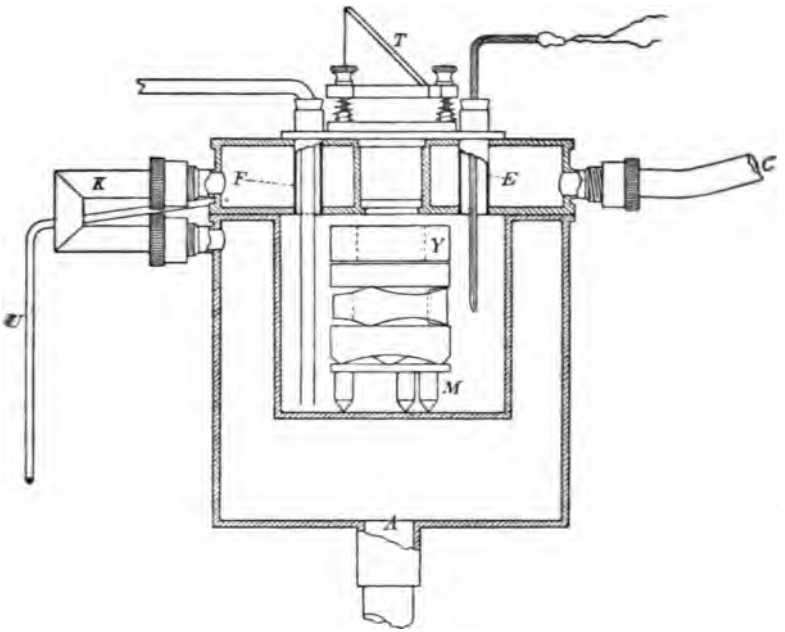


Fig. 4.

eintritt. Aus diesem wird der Dampf durch den Stutzen *C* wieder abgeführt. Ausser zwei cylindrischen etwa 1 cm weiten Röhren *E* und *F*, die besonderen, später zu erwähnenden Zwecken dienen, die während des Versuches aber geschlossen sind, ist der Deckel nur noch in der Mitte durch eine etwa 2 cm weite cylindrische Röhre durchsetzt. Diese Oeffnung, die oben und unten durch enganschliessende Glasplatten abgedeckt ist, ermöglichen den Ein- und Austritt des Lichtstrahles zum Interferenzapparat.

Lambrecht's Normal-Quecksilber-Barometer

hat eine Anzahl wesentlicher Unterscheidungsmerkmale anderen derartigen Instrumenten gegenüber, die es zu einem

Normal-Instrument

machen, welches jeder Besitzer selbst auf seine Genauigkeit prüfen kann. Ausser diesem gibt es kein bis auf $^1/_{100}$ mm genau zeigendes Barometer, welches

in völlig gebrauchsfähigem Zustande

per Post, Bahn und Schiff unter Garantie der guten Ankunft zu versenden ist.

Lambrecht's neuester Taupunktzeiger.

Modell 1902.

Zum direkten Ablesen der absoluten Feuchtigkeit. Denkbar einfachste Konstruktion. Ein Präzisions-Instrument ersten Ranges zur Vorausbestimmung von Nachtfrost, Gewitter und Hagelwetter.

Wilh. Lambrecht

Gegründet 1859.

Göttingen (Georgia Augusta).

Inhaber des Ordens für Kunst und Wissenschaft, der grossen goldenen und verschiedener anderer Staatsmedaillen.

Erstklassige Gutachten von europäischen Autoritäten zu Diensten.

Vertreter an allen grösseren Plätzen des In- und Auslandes.

Für die Schweiz, Italien und die österreich. Alpenländer: C. A. Ulbrich & Co. in Zürich.

Interessenten erhalten bei Berufung auf diese Anzeige illustrierte Preislisten etc. gratis.

Max Kohl, Chemnitz i. S.

Werkstätte für Präzisionsmechanik,

fertigt als Spezialität:

Funkeninduktoren für Gleichstrom mit veränderlicher Selbstinduktion für jede Spannung bis 250 Volt durch Induktionskommutator nach Kohl; für **Wehnelt-Unterbrecher** mit **einem** oder **mehreren Kontaktstiften; gleichgut** geeignet für **Anwendung weicher, mittelweicher** oder **harter** Röntgenröhren; für **ganz langsame** und **allerschnellste** Unterbrechungen verwendbar; die Einrichtung ermöglicht grösste **Schonung** der Röntgenröhren bei sehr geringem Stromverbrauch und liefert **grossartige Durchleuchtungen.** Bei Anwendung der **Schaltung** für **mittelweiche Röhren** kann **jeder rotierende Unterbrecher** in **voller Leistung** betrieben werden.

Singende Bogenlampe.

Bestehend aus Mikrophon auf Stativ, Drosselspule u. einfachem Handregulator M 120.—
Vorschaltwiderstand f. 110 Volt, 10 Amp. „ 30.—
Derselbe für 220 Volt „ 50.— mehr.
Diese Widerstände können wegfallen, wenn solche vorhanden.

Elektrolyt-Unterbrecher

nach Dr. **Wehnelt**, sowie dazu geeignete Funkeninduktoren und Röntgenröhren.

Neu! **Röntgenröhren,** *Neu!*

speziell für den **Elektrolyt-Unterbrecher** hergestellt.

Dieselben ermöglichen Beckenaufnahmen in 10—20 Sekunden.

Projektionsapparate für Bogenlicht, Gleich- oder Wechselstrom, Kalklicht, Acetylen- oder Zirkonbeleuchtung, mit angesetzter optischer Bank.

Durch Aufsetzen einzelner Ansätze ist es möglich, die Projektions-Apparate für alle Polarisations-, Doppelbrechungs-, Interferenz- und Lichtbrechungsversuche zu verwenden!

Fabrikation physikalischer Instrumente, Apparate nach Tesla, Hertz, Marconi.

Vollständige Einrichtungen von physikalischen u. chem. Auditorien in gediegener, zweckmässiger Ausführung.

Rotierende Vacuumpumpe, Kraftbedarf ca. 1/8 P.-, ohne Ventile, ausschaltbar, ohne kalte Wartung, evakuiert in ca. 15 bis 30 Sec. einen Recipienten von 2 l Inhalt auf 2 mm Hg. Druck, speziell für physikalische, namentlich chemische Arbeiten geeignet; werden mit Antriebscheibe, Kurbel, oder in Verbindung mit Elektromotoren geliefert; auch vorzüglich als Gebläse verwendbar.

Spezial-Listen auf Wunsch.

Apparat
zur Wiedervereinigung der Spektralfarben und zur Zerlegung des weissen Lichtes in Complementärfarben

von

E. Leybold's Nachfolger,

Köln a. Rh.

Zu den Versuchen wird die Glasplatte mit Ablenkungsprisma zunächst entfernt und werden die in gewohnter Weise erzeugten Spektralfarben durch die Cylinderlinse vereinigt; es entsteht auf dem Schirme ein weisses Bild der Öffnung des Prismas. Bringt man darauf das Ablenkungsprisma an diejenige Stelle, an welcher sich das scharfe Bild des Spaltes oder vielmehr das scharfe Spektrum befindet und welche durch ein vorgehaltenes Blatt Papier leicht gefunden werden kann, so werden diejenigen Strahlengattungen, welche auf das Ablenkungsprisma fallen, abgelenkt; die anderen gehen ungehindert durch und geben auf dem Schirme die Mischfarbe dieser Strahlen. Man erhält so auf dem Schirme zwei gleich grosse Rechtecke, welche complementär gefärbt sind. Dreht man an einem der beiden seitlich angebrachten Schraubenköpfe, so fallen andere Strahlen auf das Ablenkungsprisma und man kann so nach und nach jede Farbe aus dem Spektrum herausgreifen und erhält jedesmal die entsprechende Complementärfarbe

Preis M. 85.—.

Alleinige Inseratenannahme durch: **Max Gelsdorf, Leipzig-Gohlis, Böhmestr. 9.**
Mit zwei Beilagen von **K. Fritsch, Wien** und **Julius Springer, Berlin.**

1924

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 9. HEFT 4.

DER GANZEN REIHE 314. BANDES 4. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND HERAUSGEGEBEN VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT ZWEI TAFELN.

LEIPZIG, 1902.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Bestellungen auf die „Annalen" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 30 ℳ.

(Ausgegeben am 13. November 1902.)

Inhalt.

		Seite
1.	**August Hagenbach.** Ueber das Lithiumspectrum	729
2.	**H. Konen.** Ein Beitrag zur Kenntnis spectroskopischer Methoden	742
3.	**E. Warburg.** Ueber die Bildung des Ozons bei der Spitzenentladung in Sauerstoff	781
4.	**G. Quincke.** IV. Die Oberflächenspannung an der Grenze wässeriger Colloidlösungen von verschiedener Concentration	798
5.	**Karl Scheel.** Die Wärmeausdehnung des Quarzes in Richtung der Hauptaxe	837
6.	**Franz Streintz.** Ueber die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern	854
7.	**Alfred Färber.** Ueber das Zeeman-Phänomen	880
8.	**L. Zehnder.** Zur Demonstration elektrischer Schwingungen	889
9.	**W. Schmidt.** Bestimmung der Dielektricitätsconstanten von Krystallen mit elektrischen Wellen	919
10.	**H. du Bois.** Ueber störungsfreie Differentialmagnetometer	933
11.	**Theodor Wulf.** Beiträge zur Kenntnis der lichtelektrischen Wirkung	946
12.	**Hans Lehmann.** Zur Demonstration der Fluorescenz	964
13.	**Felix M. Exner.** Ueber den Gleichgewichtszustand eines schweren Gases	967

Manuscripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude**, zu senden. Seine Adresse ist **Giessen**, Nahrungsberg 8.

Es wird gebeten, die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Extraheft No. 13 betreffend.

Es liegt die Notwendigkeit vor, hinter dem 12. Hefte des laufenden Jahrgangs der **Annalen der Physik**

ein ausserordentliches Heft, No. 13, einzuschalten,

da die ordentlichen Hefte zur Aufnahme aller eingelaufenen und zur Mitteilung geeigneten Abhandlungen nicht ausreichen, wenn die Publikation der letzteren nicht zu sehr verzögert werden soll.

Das ausserordentliche Heft No. 13 wird aus 18—22 Bogen Text und dazu gehörigen Tafeln bestehen, mit der Seitenzahl sich an das 12. Heft anschliessen und somit das letzte Heft des 9. Bandes bilden, dessen Titel und Inhaltsverzeichnis es auch enthält.

Es wird allen Abonnenten, welche die Annalen durch den Buchhandel oder direkt vom Verleger beziehen, ohne besondere Bestellung unter Berechnung von etwa 4 Mark zugesandt werden (der Preis wird von der Bogenzahl abhängen, jedoch wird das Heft billiger berechnet, als die ordentlichen Hefte); nur für die durch die Postzeitungsstelle besorgten Abonnements ist besondere Bestellung des Heftes erforderlich.

Abonnenten, die dieses ausserordentliche Heft nicht zu beziehen wünschen, erhalten Titel und Inhalt des 9. Bandes bei direkter Bestellung bei der Verlagsbuchhandlung gratis geliefert.

Redaktion und Verlagsbuchhandlung.

1902. № 12.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 9.

1. *Ueber das Lithiumspectrum;* *von August Hagenbach.*

(Hierzu Taf. II, Figg. 1—4.)

Die Linienspectren der Alkalien sind, wie Kayser und Runge[1]) gezeigt haben, gesetzmässig gebaut. Jedes Spectrum enthält eine Hauptserie und zwei Nebenserien. Die Gleichung, welche eine solche Serie darstellt, besteht aus den drei ersten Gliedern einer Reihe und hat die Form

$$\lambda^{-1} = A + Bn^{-2} + Cn^{-4},$$

wo λ die Wellenlänge, A, B und C Constante und n die ganzen Zahlen von 3 an aufwärts bezeichnen.

Abgesehen von Lithium zeigen alle Alkalien Serien, die nicht aus einfachen Linien, sondern aus Doppellinien, Paaren, bestehen. Die Differenz der reciproken Wellenlängen, also der Schwingungszahlen, ist für die beiden Nebenserien eines jeden Elementes eine Constante. Für die Hauptserie gilt für die erste Linie ($n = 3$) dasselbe, während für die weiteren Linien die Differenz proportional der vierten Potenz der Ordnungszahl abnimmt. Die Mittelwerte aus diesen Differenzen betragen für Na 172, für K 568, für Rb 2344 und für Cs 5450, wenn die Schwingungszahlen sechsstellig angegeben werden.

Diese Zahlen verhalten sich ungefähr wie die Quadratwurzeln aus den Atomgewichten der betreffenden Elemente, nämlich wie 23,0 : 40,6 : 82,6 : 126, während die Atomgewichte 22,995, 30,09, 85,2 und 132,7 betragen. Kayser und Runge, die dies Gesetz aufgestellt haben, geben aber zu, dass die Abweichungen grösser seien, wie die Beobachtungsfehler.

Beim Lithium waren die Paare überhaupt nicht gefunden, es schien auch einigermaassen plausibel, weil der Abstand entsprechend dem genannten Gesetz sehr klein zu erwarten

1) H. Kayser u. C. Runge, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Berlin 28. p. 555. 1890.

war und bei den verbreiterten Linien nicht zu erkennen sein konnte. Der Abstand betrüge 17 Einheiten der sechsten Stelle der reciproken Wellenlänge, entsprechend dem Atomgewicht 7,03.

Einerseits nun um die Analogie festzustellen und anderseits um das genannte Gesetz zu prüfen, unternahm ich es weiter zu untersuchen, ob bei passenden Bedingungen nicht Dublets vorhanden sind und getrennt auftreten.

Die eventuellen Abstände der Linien waren als klein zu erwarten und lagen nicht allzu weit von der auflösenden Kraft der Gitter; deshalb versuchte ich zuerst mit einem Instrument von grösserem Auflösungsvermögen. Ich war mit einem Interferometer nach Perot und Fabry beschäftigt (dasselbe wird bei anderer Gelegenheit genauer beschrieben werden) und ich hoffte die Interferenzringe zum Entscheid über die Existenz der Paare benutzen zu können.

Der Apparat besteht bekanntlich einfach aus zwei eben geschliffenen Glasplatten, die genau parallel gestellt werden können und deren Abstand unter Beibehalten der Parallelstellung verändert werden kann. Durch dünne Versilberung der Platten wird der Intensitätsabfall der Interferenzringe verstärkt; die Steigerung der Reflexionen wirkt gerade wie die Vermehrung der Furchen beim Gitter.

Lassen wir zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2 auf das Instrument fallen, so entstehen Interferenzringe von jeder Wellenlänge. Ist der Abstand der Platten so gewählt, dass $K\lambda_1$ und $(K+1)\lambda_2$ dazwischen Platz haben beim Hin- und Hergang, so fallen für diese Stelle die beiden Ringe zusammen. Vergrössern und verkleinern wir den Abstand, so fallen die Ringe nebeneinander, verdoppeln wir den Abstand, so fallen sie wieder zusammen, halbiren wir ihn, so kommen die Ringe von λ_1 genau zwischen die von λ_2.

Für den Fall der Coincidenz der Ringe gilt also

$$K\lambda_1 = (K+1)\lambda_2,$$

hieraus folgt

$$K = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1},$$

und für den Fall der Discordanz

$$2K\lambda_1 = 2(K+1)\lambda_2,$$

woraus

$$K = \frac{\lambda_1}{2(\lambda_2 - \lambda_1)}.$$

gestalten, sind alle gewonnenen Einzelresultate auf runde Temperaturen, nämlich bez. auf die Temperaturen 16°, 56° und 100° reducirt.

Man bediente sich hierzu der Formel von Benoit für die absolute Ausdehnung des Quarzes

$$l_t = l_0 (1 + 7{,}161 \,.\, 10^{-6} \,.\, t + 0{,}00801 \,.\, 10^{-6} \,.\, t^2),$$

welche für $d = 14{,}574$ mm für die Höhe des Quarzringes folgende Reductionen ergiebt:

	Gelb	Grün	
15°	+ 0,373	+ 0,395	Streifenintervalle
16	0,000	0,000	„
17	− 0,374	− 0,396	„
18	− 0,749	− 0,794	„
55°	+ 0,405	+ 0,430	„
56	0,000	0,000	„
99°	+ 0,441	+ 0,468	„
100	0,000	0,000	„
101	− 0,442	− 0,468	„

Aus dieser Tabelle ergeben sich wieder für die beiden Werte in Grün am 11. Juli 1902 die Correctionen − 0,917 und + 0,290, sodass die reducirten Lagen des Scheibchens bei 16° bez. 100° werden

$$- 14{,}381 - 0{,}917 = - 15{,}298,$$
$$+ 20{,}675 + 0{,}290 = + 20{,}965.$$

Um negative Werte zu vermeiden, fügen wir beiden Werten die Zahl 16 hinzu, und erhalten schliesslich die Zahlen

$$+ 0{,}702,$$
$$+ 36{,}965.$$

Die folgende Tabelle (p. 852) giebt in der zweiten und dritten Columne für alle Beobachtungen die in dieser Weise auf runde Temperaturen reducirten Werte. In der vierten und fünften Columne sind dann die Werte für 16° vor und nach einer Beobachtung bei höherer Temperatur gemittelt und ferner in je zwei weiteren Columnen die Differenzen, d. h. also die Ausdehnung des Quarzringes zwischen 16° und 56° bez. zwischen 16° und 100° zunächst in Streifenintervallen, dann

abstand von 5 mm, ohne mit zunehmender Entfernung der Platten eine periodische Aenderung der Deutlichkeit bez. ohne zwei sich gegeneinander verschiebende Ringsysteme zu erkennen.

Daraus konnte man den Schluss ziehen, dass im Bunsenbrenner die rote Lithiumlinie nicht doppelt ist. Die einzige Möglichkeit wäre noch, dass der Intensitätsunterschied der beiden Linien sehr gross wäre, und die eine Linie zu lichtschwach und deshalb neben der anderen nicht zu sehen wäre.

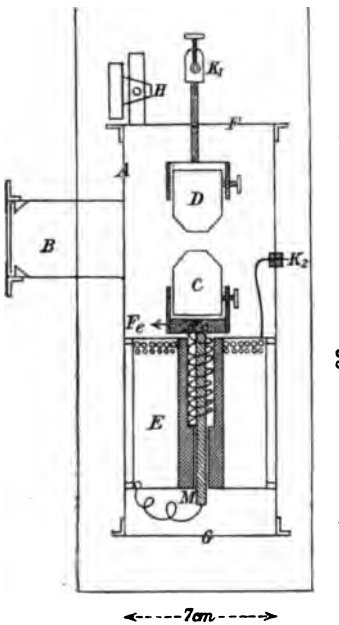


Fig. 1.

Es war demnach notwendig, grössere Helligkeit zu erzielen und ich ging deshalb zu der Untersuchung der Lithiumlinien im Bogen über.

Werfen wir einen Blick auf das Lithiumspectrum, wie es mit einem grossen Rowland'schen Concavgitter entworfen wird, so ist es zunächst auffallend, dass die Linien alle unscharf, teils nach beiden Seiten, teils nach Rot hin verbreitert sind; einzelne davon sind umgekehrt. Um sich einen Begriff von den Linien zu machen, verweise ich auf die Fig. 6, Taf. I in der Spectroskopie von Kayser, Bd. II. 1902, wo drei Linien 4273, 3915 und 3985 reproducirt sind; die ersten beiden entsprechen der ersten Nebenserie $n = 5$ und $n = 6$, während die dritte, nach Rot hin verbreitert, der zweiten Nebenserie $n = 6$ angehört.

Mein Bestreben ging zuerst dahin, die Linien möglichst scharf zu erhalten und deshalb construirte ich eine Bogenlampe im Vacuum, einen sogenannten „trembleur" nach der Bezeichnung von Perot und Fabry.[1]) Die Fig. 1 dient zur

1) C. Fabry u. A. Perot, Journ. de phys. **9.** p. 369. 1900.

besseren Orientirung. *E* stellt einen Elektromagneten vor, welcher im Innern durchbohrt ist. Durch denselben geht eine bewegliche Messingstange *M* von etwa 4 mm Durchmesser, welche oben ein Eisenstück *Fe* und darüber den Träger für die Elektrode *C* trägt. Das eine Ende der Drahtwickelung ist mit *M* verbunden, während das andere isolirt durch das Gefäss *A* durchgeführt ist. Die zweite Elektrode *D* ist mit dem Deckel *F* in ähnlicher Weise verbunden und kann in der Höhe passend verschoben werden. Im Innern des Elektromagneten ist die Durchbohrung im oberen Teil etwas erweitert, um einer schraubenförmigen Feder Platz zu geben, die dazu dient, die beiden Elektroden zur Berührung zu bringen. In der Höhe der Elektroden ist an dem Gefäss ein Ansatzrohr *B* angebracht, welches durch eine Glasplatte verschlossen wurde. Die Stromzuführung geschieht durch die Klemmen K_1 und K_2. Der Apparat functionirt genau wie eine elektrische Klingel; bei Stromschluss wird der Eisenkern angezogen und es entsteht zwischen den Elektroden ein Bogen, beim Erlöschen findet durch die Feder wieder Stromschluss statt.

Da beim Brennen der ganze Apparat sehr heiss wird, so wird er in einen weiteren Kasten mit Wasser gestellt, so jedoch dass die Ansatzröhre *B* durchgeführt wird; dadurch wird die Glasplatte nicht gekühlt und die Condensation der Dämpfe findet fast ausschliesslich an der abgekühlten Gefässwand statt.

Als Stromquelle diente eine Accumulatorenbatterie. Die Stromintensitäten wurden variirt zwischen 7 und 25 Amp. Der Deckel, der Boden und der Halter der Glasplatte wurden angeschraubt und mit einem Wachskolophoniumkitt gedichtet. Die Ansatzröhre im Deckel mit Hahn *H* wurde mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung gesetzt. Es hatte keinen Zweck, die Evacuation mit einer Quecksilberpumpe auszuführen, da beim Brennen des Bogens doch sofort der Druck um mehrere Millimeter stieg und man erreichte mit der rasch wirkenden Wasserstrahlpumpe noch den niedrigsten Druck während des Brennens.

Für die Lithiumuntersuchung wurde die Kohle *C* ausgebohrt und mit geschmolzenem $LiCO_3$ gefüllt. Es zeigte sich nämlich die Unannehmlichkeit, dass die Lithiumsalze im Vacuum

sehr rasch verdampfen und nach etwa 10 Min. war alles verdampft.

Dies und anderes veranlasste mich, die Untersuchung des Lithiumspectrums zuerst mit dem Rowland'schen Concavgitter durchzuführen, zumal ja für die zu erwartenden Abstände der Linien die auflösende Kraft des Gitters wenigstens für die längeren Wellen genügen musste.

Die oculare Beobachtung bez. die photographischen Aufnahmen wurden ausgeführt mit einem Rowland'schen Concavgitter mit 110000 Linien und einer Gitterconstante von 20000 pro Zoll; der Krümmungsradius beträgt ca. 8 m. Orientirende Aufnahmen wurden mit einem kleinen Concavgitter mit 20000 pro Zoll ausgeführt; dasselbe hat einen Krümmungsradius von 1 m.

Beobachtungen.

Von den langen Wellen beginnend, ist die erste die rote Linie 6708,2 ($n = 3$, Hauptserie). Dieselbe ist im Bogen stets umgekehrt, auch im Vacuum erzeugt; von einer zweiten Linie konnte nichts mit Sicherheit nachgewiesen werden. Sucht man den Dampf durch Verdünnen, indem man ein anderes Salz (Natriumjodid) mit wenig Lithium verbrennt, so gelingt es schliesslich, die Selbstumkehr zu verhüten, alsdann wird aber die Linie sehr lichtschwach.

Die zweite Linie 6103,77 ($n = 3$, I. Nebenserie) ist sehr ungünstig gelegen, weil unmittelbar daneben eine starke Calciumlinie 6102,99 gelegen ist, die im Kohlebogen stets erscheint und meistens umgekehrt auftritt.

Die dritte Linie 4972,11 ($n = 3$, II. Nebenserie) wird, im Vacuum erzeugt, vollkommen scharf, aber, als der zweiten Nebenserie angehörend, lichtschwach, und selbst bei langen Expositionszeiten konnte ich kein Dublet erhalten. Auf diese Linie komme ich unten noch zurück.

Günstiger gestaltete sich die Untersuchung mit der vierten blauen Linie 4602,37 ($n = 4$, I. Nebenserie). Diese Linie liegt auch im bestphotographirbaren Teil des Spectrums.

Die photographischen Aufnahmen dieser Linie im Bogen wiesen immer eine Selbstumkehr auf, aber, was auffallend war, die Linie war nie symmetrisch. Die Intensität dieser Linie

sieht meistens aus, wie es Fig. 2 schematisch andeutet. In der Taf. II ist Fig. 1 eine Reproduction.

Falls diese Linie doppelt ist, so giebt es zwei Methoden, nach denen man den Beweis erbringen kann; entweder muss man dafür sorgen, dass beide Linien umgekehrt werden, ohne dass die beiden Absorptionen ineinander fliessen, oder man

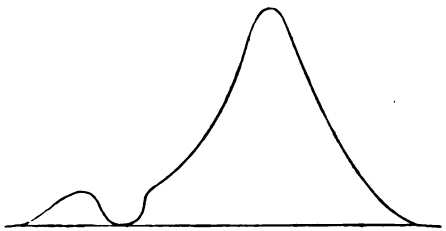


Fig. 2.

muss beide Linien als so scharfe Emissionslinien erzeugen, dass dieselben nebeneinander liegen.

Die erste Methode führte zum Ziel. Ich suchte den Dampf zu steigern und dadurch die absorbirende Schicht zu vergrössern. Eine Aufnahme mit $LiCO_3$ im Bogen in meinem

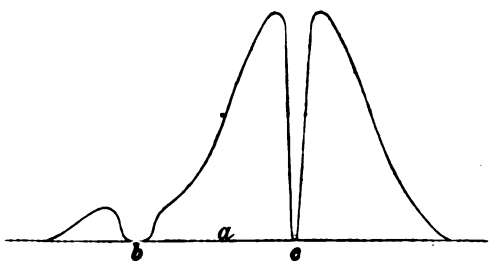


Fig. 3.

nicht evacuirten aber geschlossenen trembleur zeigte deutlich eine Intensitätsverteilung, wie es schematisch in Fig. 3 aufgezeichnet ist. Die Stellen *b* und *c* entsprechen den Absorptionslinien. Noch bessere Resultate erhielt ich durch Verbrennen von metallischem Lithium im Bogen, wenn derselbe absichtlich ganz kurz gehalten wurde. Fig. 2 in der Taf. II zeigt zwei Aufnahmen übereinander, von denen die eine mit kurzem, die andere mit langem Bogen aufgenommen ist; dabei sieht man in der unteren die Umkehr des Paares, in der oberen

die mit kürzerem λ umgekehrt, während die andere nicht umgekehrt ist.

Aus allen Aufnahmen geht hervor, dass die Linie mit grösserer Wellenlänge auch die grössere Intensität besitzt, was auch bei den anderen Alkalien in den Nebenserien der Fall ist. Die Linie mit kleinerem λ ist immer breiter umgekehrt und die Ränder sind weniger scharf.

Die Intensität der Linien wird bei viel Lithium im Bogen sehr vermehrt und die Linie zugleich stark verbreitert; sie überdeckt unter Umständen 100 A.-E. und enthält den scharfen starken Absorptionsstreifen der längeren und den weniger scharfen der kürzeren Wellenlänge daneben, wie in Fig. 3 auf Taf. II zu ersehen ist.

Damit ist der Beweis der Paare im Lithiumspectrum erbracht.

Auffallend ist, was gegen die sonstige Erfahrung spricht, dass die schwächere Linie sich leichter umkehrt wie die stärkere.

Um nun den Abstand zu messen, habe ich Aufnahmen in erster und zweiter Ordnung gemacht und die Mitte der beiden Absorptionslinien gemessen. Von der unschärferen bestimmte ich die Mitte durch Einstellen auf die beiden Ränder. Die Messung geschah mittels eines Zeiss'schen Comparators, der 0,001 mm abzulesen gestattet.

Die Messungen von acht verschiedenen Platten ergaben als Wellenlängedifferenz 1,04 A.-E. $\pm$ 0,0367 wahrscheinlicher Fehler.

Ob dieser Abstand immer constant ist, möchte ich nicht behaupten. Es schien mir sogar, dass die Abweichungen der einzelnen Aufnahmen voneinander Werte ergeben, die grösser sind wie die Beobachtungsfehler. Man bedenke aber, dass die Mitte der schwächeren Linie aus den Messungen an den Rändern ermittelt ist und dabei stillschweigend vorausgesetzt wird, dass diese Mitte der Wellenlänge entspreche; dies wäre nur der Fall, wenn wir es mit einer symmetrischen Linie zu thun hätten. Wir wissen aber, dass die Emissionslinien des Lithiums alle unsymmetrisch sind, daher müssen es die Absorptionslinien auch sein, und wenn man die Absorptionslinien als breites Band erhält (auf der photographischen Platte bis

1 mm breit), so ist eine genaue Wellenlängebestimmung unmöglich.

Die längere und zugleich stärkere Linie lässt sich aus nahestehenden Eisenlinien ausmessen.

$$\lambda_1 = 4603{,}04 \pm 0{,}014$$

und somit die zweite

$$\lambda_2 = 4602{,}00.$$

Es ist sich nicht zu verwundern, dass diese Zahl bedeutend abweicht von der Wellenlänge, wie sie Kayser und Runge angeben. Eine Platte von Hrn. Prof. Kayser, die mir zur Verfügung gestellt wurde, zeigt schon die doppelte Umkehr und es lässt sich aus angebrachten Zeichen ersehen, dass die Einstellung mit dem Mikroskop auf die äusseren Ränder beider Linien gemacht wurde und daraus das Mittel genommen. Die beiden zusammenfallenden inneren Ränder, was in Fig. 3 der Stelle *a* entspricht, wurde fälschlicherweise als Eisenlinie aufgefasst. Eine fremde Linie in einem Absorptionsstreifen wäre überhaupt nur denkbar, wenn die Absorptions- und Emissionslinie nacheinander auf die photographische Platte gewirkt hätten, denn an der Stelle der Absorptionslinie wird eben jedes Licht, gleichgültig von welchem Element, absorbirt. Durch oculare Beobachtung kann man sich aber leicht vom Gegenteil überzeugen.

Durch diese Absorptionslinien waren die Doppellinien nachgewiesen, aber ich versuchte trotzdem, noch beide Linien in Emission zu erhalten. Es war dazu erforderlich die Linien so scharf zu erhalten, dass sie weniger wie 0,5 A.-E. überdeckten, denn sonst können sie nicht getrennt sein. Ich habe mich leider vergeblich bemüht, doch will ich kurz mitteilen, nach welchen Methoden ich das Spectrum erzeugt habe.

Brannte man den Bogen im Vacuum, so blieb die kleinere Wellenlänge immer noch umgekehrt, während die grössere als ziemlich scharfe Emissionslinie erschien, aber nicht vom Rande der kürzeren getrennt war.

Zu demselben Resultat kam ich durch Vermindern der Salzmenge. Es wurde zu Lithiumcarbonat ein Natriumsalz zugemischt in immer grösseren Quantitäten und es war zu

hoffen, dass die Dampfschicht so gering würde, dass keine Absorption mehr eintrat. Solange aber die kleinere λ noch sichtbar war, war sie auch umgekehrt.

Wurde der Bogen unter 15 Atm. Druck gebrannt, so wurde die Linie stark verbreitert, die beiden Absorptionslinien flossen in eine zusammen. Der Apparat für Druckaufnahmen wird von anderer Seite beschrieben werden. Um den Druck zu erzeugen, wurde Kohlensäure aus einer Bombe eingefüllt.

Der Bogen zwischen zwei Kohlen in einer Lösung von Lithiumnitrat in Wasser gab gar kein Lithiumspectrum, sonden nur Kohlebanden, während die Aufnahmen mit Bogen zwischen Kohle und Kohle mit geschmolzenem Lithiumcarbonat unter Wasser die Linien umgekehrt zeigten.

Ferner versuchte ich mit Funken zum Ziel zu kommen, aber auch vergeblich. Es stand mir ein grosser Inductor von Klingelfuss (Basel) mit einer Schlagweite von 1 m zur Verfügung. An den secundären Stromkreis wurden grosse Capacitäten angehängt. Als Elektroden dienten zwei Salzperlen an Platindrähten, oder auch festes Lithiumamalgam. Lithiummetallelektroden verbrannten sofort in Luft. Die photographischen Aufnahmen enthalten aber vorzugsweise viele starke Stickstofflinien; das Lithiumspectrum ist relativ schwach. Zudem liegt 4603 gerade in einer starken Gruppe von Stickstofflinien, die störend wirkt.

Nach meinen Versuchen halte ich diese Methode noch am aussichtsvollsten, falls man durch passende Selbstinduction etc. und dadurch, dass man die Funkenstrecke in andere Gase bringt, die Gaslinien möglichst entfernt, denn die Lithiumlinien erscheinen jedenfalls viel schärfer wie im Bogen.

Als Beweis der Paare genügt aber die Umkehr beider Wellenlängen und da man gleichzeitig die Wellenlängedifferenz bestimmen konnte, so ist es möglich, das Gesetz zu prüfen, ob die Differenz der Schwingungszahlen proportional dem Quadrat des Atomgewichtes ist. Würde für Lithium das Gesetz gelten, so müssten die Schwingungszahlen, sechsstellig geschrieben, um 17 Einheiten variiren, d. h. es würde somit für 4603 rund 0,4 A.-E. (0,37 genauer) ausmachen. Der gemessene Abstand beträgt aber 1,04 A.-E.; also eine quantitative Uebereinstimmung ist nicht vorhanden. Der wirkliche

Abstand ist mehr als doppelt so gross, wie der erwartete. Man bedenke aber, dass im Falle unsymmetrischer Verbreiterung der Abstand eventuell zu gross gemessen ist und dass das genannte Gesetz auch bei den anderen Alkalien Abweichungen aufweist, die grösser sind wie die Beobachtungsfehler. Das Gesetz ist also auch für die Alkalien wie für die Erdalkalien nur in Annäherung richtig.

Die übrigen Linien des Lithiums von kleinerem λ in Paare aufzulösen, ist wenig Aussicht; nicht etwa nur weil die Wellenlängedifferenz zu klein würde, sondern weil zugleich die Linien unscharf sind und die Selbstumkehr schwerer eintritt.

Die Linien der Hauptserie liegen ausser der roten alle im Ultraviolett und sind bei viel Lithium stets umgekehrt, und zwar unsymmetrisch. Die Intensitätscurve entspricht auch ungefähr Fig. 2, nur ist das Maximum nach grösseren Wellenlängen nicht so stark ausgesprochen. Entsprechend den anderen Alkalien ist auch zu erwarten, dass die kleinere Wellenlänge die stärkere ist, nur muss man hier zugleich die Annahme machen, dass sich in der Hauptserie die stärkere leichter umkehrt.

Die übrigen Linien der ersten Nebenserie liegen sehr ungünstig und sind unscharf. Schon 4132 liegt in der Bande 4216 und daher sehr unbrauchbar für difficile Unterschiede; die folgenden sind ganz unscharf. Die zweite Nebenserie ist schwächer; die erste grüne 4972, welche, wie oben erwähnt, gewöhnlich als ziemlich scharfe Emissionslinie auftritt, ist die einzige, welche ich umgekehrt erhielt. Die Intensitätscurve wird genau wie in Fig. 2. Die Reproduction Fig. 4 auf der Taf. II zeigt das Gesagte.

Die Messung der Absorptionslinie ergiebt eine kürzere Wellenlänge wie die Bestimmung der Emissionslinie.

Am unteren Ende der Photographie sieht man, dass, wenn man die Linie als einfache ansehen will, selbst die Kante der Emissionslinie rechts von der umgekehrten liegt. Die Wellenlänge der Absorptionslinie ist gleich 4971,86, also gegen die Messung der Emissionslinie von Kayser und Runge 4972,11 um 0,3 A.-E. verschoben. Ich bin überzeugt, dass man es hier mit denselben Verhältnissen zu thun hat, wie bei 4603, dass diese Umkehr dem kürzeren λ des Paares ent-

spricht und die längere als Emissionslinie mit dem rechten Rande verschmolzen ist.

Abgesehen von dieser Analogie zu den übrigen Alkalien ist es mir gelungen, noch eine weitere zu constatiren. Lithium und Kalium ausgenommen, ist bei den Alkalien ein Paar von Linien gefunden, welches nicht in die Linien aufgenommen wird, das aber schon wegen der gleichen Schwingungsdifferenz zu den betreffenden Elementen gehören muss. Auch beim Lithium habe ich eine neue Linie gefunden, die sehr unscharf nach Rot ist. Dass sie dem Lithium angehören muss, erkennt man aus den Intensitäten auf den Photographien. Sie ändert ihre Intensität genau wie die übrigen Linien. Auf Taf. II, Fig. 3 ist sie zu sehen. Die Wellenlänge, soweit es möglich ist, die unscharfe Linie zu messen, beträgt 4636,14 (Einstellung auf die Kante).

Die Gleichungen für die Serien $\lambda^{-1} = A + Bn^{-2} + Cn^{-4}$ liefern erst für $n = 3$ positive Werte. $n = 2$ und $n = 1$ ergeben negative Zahlen. Stoney[1]) stellt nun in seiner Theorie über die Gesetzmässigkeiten in Spectren die Behauptung auf, diese negativen Schwingungszahlen hätten auch eine reelle Bedeutung, die Bewegung der Teilchen gehe nur im umgekehrten Sinn vor sich. Für Natrium findet man für $n = 2$ in der II. Nebenserie die Zahlen 5561 und 5556 und dies glaubt Stoney als identisch mit dem Paar 5676 und 5670 annehmen zu sollen.

Setzt man für Lithium in der II. Nebenserie $n = 2$, so erhält man 6089, also ohne jegliche Annäherung an 4636. Auch ist zu bemerken, dass die Abschattirung dieser Linie nach Rot erfolgt wie bei allen übrigen Lithiumlinien, während beim Natrium dies eine Paar nach Violett unscharf ist, und alle übrigen nach Rot abschattirt sind, was Stoney als Bestätigung seiner Theorie ansieht.

Ohne Wert auf diese Speculationen zu legen, wollte ich die Thatsache bloss erwähnen und zum Schluss sei das Resultat kurz zusammengefasst.

Auch beim Lithium, wie bei den übrigen Alkalien, können Paare auftreten, was an der Linie 4603 gezeigt wurde. Die

1) G. J. Stoney, Phil. Mag. (5) 33. p. 503. 1892; H. Kayser, Spectroskopie 2. p. 523. 1902.

Wellenlängedifferenz beträgt 1,04 A.-E., was dem Gesetz, dass die Schwingungsdifferenz proportional dem Quadrat des Atomgewichtes ist, nur ganz annäherungsweise entspricht.

Die schwächere Linie, welche merkwürdigerweise nur umgekehrt erhalten werden konnte, scheint bei schwacher Erregung nicht sichtbar zu sein.

Ferner wurde ebenfalls entsprechend den anderen Alkalien eine neue unscharfe Linie als Lithiumlinie erkannt, als einzige, welche nicht zu einer der bekannten Serien gehört.

Bonn, Physik. Inst., 22. Juli 1902.

(Eingegangen 28. Juli 1902.)

2. *Ein Beitrag zur Kenntnis spectroskopischer Methoden; von H. Konen.*

(Hierzu Taf. III, Figg. 1 u. 2.)

Gegenüber dem ausgedehnten Material an exacten Messungen und Beobachtungen, das allen Untersuchungen über Gesetzmässigkeiten in Linienspectren gegenwärtig schon zu Gebote steht, ist das für Bandenspectra vorliegende noch sehr gering. Und gerade auf diesem letzteren Gebiete harren zahlreiche wichtige Probleme der Erledigung. Ja, es scheint, als ob weitere Fortschritte in der Theorie der Gasemission eine genauere Kenntnis der Bandenspectra voraussetzen, als sie uns gegenwärtig zur Verfügung steht. Ich darf mich in dieser Hinsicht lediglich auf die Problemstellung beziehen, die Kayser gegeben hat.[1])

Unter den Gründen, die einer exacten Untersuchung der Bandenspectra bisher am meisten hinderlich waren, steht, neben der Vergänglichkeit der Mehrzahl der genannten Spectren, ihre Lichtschwäche obenan. Sie hat bewirkt, dass die photographische Methode und die Anwendung stark auflösender Instrumente (Rowland'scher Gitter), deren Benutzung in erster Linie die Fortschritte auf anderen Gebieten zu verdanken sind, auf die Bandenspectra bisher nur in wenigen Fällen angewendet worden sind. So liegt es nahe, zu versuchen, ob sich nicht andere, günstigere Methoden zur Erzeugung von Bandenspectren finden lassen, als die bisher benutzten. Allein auch abgesehen von diesem nächsten Zwecke ist jede Ausgestaltung der Methodik von Interesse, da es sich immer mehr als notwendig herausstellt, das Spectrum eines Körpers unter dem Einfluss der verschiedensten Erzeugungsbedingungen zu kennen.

Auf den Rat von Hrn. Prof. Dr. H. Kayser habe ich nun zunächst die Methode der Herstellung von Entladungen

1) H. Kayser, Handbuch der Spectroskopie 2. p. 495. § 400. Leipzig, bei Hirzel, 1900—1902.

Widerstand und seine Abhängigkeit von der Temperatur die Beziehung:

$$10^4 \sigma_t = 7000 [1 + 0{,}0014\, t].$$

In Bezug auf die Grösse des Widerstandes nähert sich diese Substanz mehr dem Mangansuperoxyd, in Bezug auf den Temperaturcoefficienten verhält sie sich wie die Bleisuperoxydcomponente.

Silberperoxyd (Ag_2O_2) wurde durch Elektrolyse von Silbernitrat zwischen Silberelektroden herzustellen versucht. Da sich das gefällte Peroxyd in Säure wieder aufzulösen scheint, so wurde die Flüssigkeit um die Anode mit Ammoniak versetzt; ferner stand die Kathode in einem Thoncylinder, der verdünnte Salpetersäure enthielt. Diese Maassregel musste getroffen werden, um die Entstehung eines Silberbaumes zu vermeiden. Der erhaltene Niederschlag wurde gewaschen und bei 30° getrocknet. Er hatte in der Flüssigkeit schwarzes Ansehen, im trockenen Zustande war er braun mit einem Stich ins Grüne. Das Oxyd war nicht pulverförmig, sondern bestand aus voluminösen, zäh zusammenhängenden Schüppchen.

Im Hartgummicylinder gepresst, zählte der Widerstand nach *hunderttausenden* Ohm. Als das Oxyd wieder aus dem Cylinder herausgedreht worden war, hatte es Pulverform und war wieder schwarz geworden. Ob man es bei dem Versuche mit der Verbindung Ag_2O_2 zu thun hatte, ist recht zweifelhaft. Wird doch ihr Vorkommen überhaupt von einer Reihe von Chemikern in Frage gestellt.[1])

Manganheptoxyd (Mn_2O_7). Diese an Sauerstoff reichste Verbindung entsteht, wenn man fein gepulvertes $KMnO_4$ mit concentrirter Schwefelsäure zusammenreibt. Sie besteht aus Tröpfchen, die durch ihren Glanz an Quecksilber erinnern. Die übrige Flüssigkeit ist zunächst grün, wird aber beim Stehen an der Luft durch Aufnahme von Wasser bald violett. Die metallisch glänzenden Tröpfchen werden von der umgebenden Flüssigkeit nicht benetzt. Sie wurden in einem Gläschen gesammelt und in eine Kältemischung gestellt, da

1) So hält z. B. O. Sulc (Zeitschr. f. anorg. Chem. 12. p. 180. 1896) die bei der Elektrolyse von $AgNO_3$ bisher als das Superoxyd angesehene Verbindung für das Silbersalz der Uebersalpetersäure.

Ich habe die Entladungen in Flüssigkeit auf drei Arten hervorgerufen: 1. als Bogenlicht, 2. als Büschelentladung, 3. als condensirten oder nicht condensirten Funken.

Im Folgenden soll nun über die drei Verfahren berichtet werden, die dann in jedem Falle ihre Anwendung finden. auf einige Metallspectren, vorzüglich das des Eisens, sowie auf die Spectra der Kohle bez. ihrer Verbindungen, die gerade in Bezug auf die oben berührten Fragen ein besonderes Interesse bieten.

§ 1. Bogen in Flüssigkeiten.

Schon Davy[1]) hat bemerkt, dass der Bogen brennt, auch wenn er in Wasser getaucht wird. Masson[2]) stellte Versuche in verschiedenen Flüssigkeiten an, fand aber nur continuirliches Licht. Liveing und Dewar[3]) beobachteten mit dem Auge und fanden mit Kohlestäben im Wasser die Kohlebanden, keine Cyanbanden, letztere auch nicht bei Zusatz von Ammoniak oder Salpeter. Ebenso verhielt sich Glycerin, in dem jedoch bei Zusatz von Nitrobenzol die drei „Cyanlinien" bei 4382 erschienen. Dewar[4]) tauchte Platin- und Aluminiumstäbe und Drähte in verdünnte Schwefelsäure und andere Flüssigkeiten, ohne jedoch einen Bogen herzustellen und beobachtete Platinlinien und Wasserstofflinien. Indes sind alle Beobachtungen nur gelegentlich und mit dem Auge gemacht; der starke continuirliche Grund verdeckte alles und machte die Beobachtungen unsicher. Endlich hat sich neuerdings gezeigt, dass die Banden bei 4382 nicht dem Cyanspectrum, sondern dem Swanspectrum zuzählen sind.[5])

Die chemischen Vorgänge, welche eintreten, wenn ein Bogen in Wasser oder anderen Flüssigkeiten, oder deren Dämpfen brennt, oder die eintreten, wenn Drähte unter den-

1) S. H. Davy, J. Roy. Inst. 1. p. 165—167. 1802. Für genauere Citate und Inhaltsangaben verweise ich hier und im Folgenden auf Kayser's Handbuch der Spectroskopie, das ich kurz citiere: H. Kayser 1. p. 172. 1900.

2) H. Kayser, l. c. 1. p. 172.

3) l. c. p. 327.

4) l. c. p. 327.

5) H. Kayser, l. c. 2. p. 480. § 391.

selben Umständen zum Glühen erhitzt werden, wurden untersucht von Lepsius[1]), Bredig[2]), Hofmann und Buff[3]), Löb[4]) und anderen, ohne dass die dabei auftretenden Spectren geprüft worden wären.

Zum Betriebe des Bogens diente Gleichstrom, und zwar wurde benutzt entweder der bis 60 Amp. zu steigernde Strom einer Accumulatorenbatterie von 72 Volt Spannung oder direct vom städtischen Netz abgezweigter Strom, bei einer Spannung von 220 Volt. Eine Stromstärke von 20 Amp. etwa erwies sich am günstigsten; unter 15 Amp. brennt der Bogen schlecht, über 20 Amp. wird die benutzte Flüssigkeit unnütz erhitzt.

Als Elektroden dienten Stäbe von Kupfer, Messing, Eisen und Kohle. Letztere war bei einigen Versuchen mit einem Docht von Salz versehen. Als Kohlestäbe dienten die gebräuchlichen Lampenelektroden ohne Docht; daneben benutzte ich aus Retortenkohle ausgesägte, sowie Graphitstäbe.

Zwei Metallstäbe habe ich nur bei wenigen Versuchen benutzt; denn da die schützende Oxydschicht fortfällt, die die Elektroden überzieht, wenn der Bogen in Luft brennt, so schmelzen die Stäbe sehr leicht zusammen, sobald man sie zur Berührung bringt; und dies ist um so lästiger, da der Bogen beständig neu angezündet werden muss.

Ferner war es ohne Einfluss, ob die Elektroden bis zur Spitze mit einer isolirenden Hülle überzogen waren oder nicht, auch war ihre Lage in der Flüssigkeit gleichgültig. Ich bediente mich daher meist der einfachen in der nachstehenden Figur angedeuteten Vorrichtung. *a* ist ein auf der Rückseite bei *b* versilbertes, bei *c* durchbohrtes Glasgefäss. Bei *c* ist eine Quarzplatte aufgekittet, durch die das Licht auf eine Quarzlinse fällt, die das Bild des Bogens auf dem Spalte entwirft. Das Gefäss *a* ist aussen geschwärzt. In den Fällen, wo es sich um besonders reine Flüssigkeiten handelte, oder

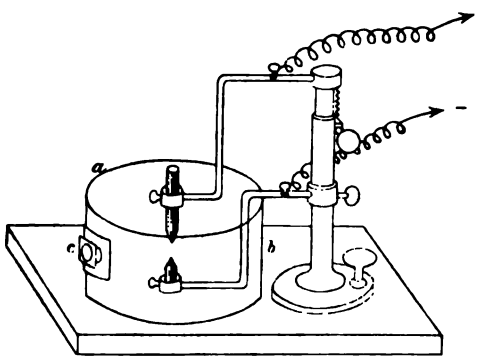
1) B. Lepsius, Chem. Ber. **23.** p. 1418—1428 u. p. 1642—1646. 1890.

2) G. Bredig, Zeitschr. f. Elektrochem. **4.** p. 514. 1898.

3) B. A. Hofmann u. H. Buff, Lieb. Ann. **113.** p. 129. 1860.

4) W. Löb, Chem. Ber. **34.** p. 915. 1901; Zeitschr. f. Elektrochem. 1902. Sep.

wo die Kitte des Fensters *c* angegriffen wurden, wurde unter Verzichtleistung auf die Spectralbezirke jenseits 3000 ein nicht durchbrochenes Glasgefäss verwendet. Die die beiden Elektroden haltenden Stangen bestanden, soweit sie ins Wasser tauchten, aus Kupfer oder Messing. Sie wurden vor jedem Versuche neu abgerieben und getrocknet; ihre Temperatur stieg während der Versuche nur um wenige Grade. Im allgemeinen berührte nur die untere die Flüssigkeit. Zur Controle wurde auch eine Anordnung angewendet, bei der die untere Elektrode, durch einen Klotz des gleichen Materiales (Kupfer, Messing) beschwert, unmittelbar auf den Boden des Gefässes aufgesetzt wurde. Die Stromzuleitung erfolgte ebenfalls durch ein Stück desselben Materiales. Die Ergebnisse wurden dadurch nicht beeinflusst.



Der Bogen brennt in isolirenden Flüssigkeiten ziemlich beständig. In Wasser und in Elektrolyten erlischt er dagegen sehr leicht, und man muss ihn häufig neu erregen. Dabei ist er bedeutend kleiner als in Luft. Im Wasser erreicht er bei 15 Amp. etwa eine Länge von 2 mm. Die Kohle erglüht indes nur in unmittelbarer Nachbarschaft. Dort wird die Flüssigkeit nach Analogie des Leidenfrost'schen Tropfens von der glühenden Elektrode durch eine Dampfschicht getrennt. Zugleich entsteht um den Bogen eine Glashülle, die denselben einschliesst, solange er brennt. Vertreibt man sie, so erlischt der Bogen. Um dem beständigen Wandern des Bogens vorzubeugen, ist es zweckmässig, stark zugespitzte Elektroden zu benutzen. In Fällen endlich, wo der Bogen besonders schlecht brannte, leistete eine dem Fabry-Perot'schen Trembleur ähnliche Vorrichtung[1]) gute Dienste.

1) H. Kayser, l. c. 1. p. 713.

In Wasser, Alkohol und Elektrolyten werden die Elektroden (Kohle oder Metallstäbe) stark verbraucht, namentlich solche aus Kohle; es bilden sich förmliche Höhlen. In anderen kohlehaltigen Flüssigkeiten wachsen sie dagegen durch Ablagerung von äusserst fester Kohle in graphitähnlicher Form.

Die umgebende Flüssigkeit wird in allen Fällen sehr bald getrübt einerseits durch abgeschleuderte Teile und Zersetzungsproducte der Elektroden, andererseits durch Abscheidungen der Flüssigkeit. Diese Trübung macht sich zuerst im kurzwelligen Teile des Spectrums geltend, sodass man nur schwierig über 2700 hinaus kommt; dazu kommt die Absorption der unzersetzten Flüssigkeit. Die einzelnen Elektrodenmaterialien verhalten sich übrigens in dieser Hinsicht sehr verschieden. Am schnellsten wird die Flüssigkeit getrübt bei Elektroden aus Kohle oder Eisen, am wenigsten unter den von mir untersuchten Körpern bei Messing; hier kommt man soweit, wie auch in Luft.

Aehnlich steht es mit den Flüssigkeiten. Anilin, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl, Petroleum und andere werden in wenigen Augenblicken durch Abscheidung von Kohle vollkommen undurchsichtig; dabei bezeichnet die gegebene Reihenfolge ungefähr die Schnelligkeitsscala, in der Petroleum relativ am beständigsten ist. Wasser, Alkohol und Elektrolyte sind dagegen länger zu brauchen. Die Dauer des Bogens lässt sich erhöhen, wenn man beständig von unten neue Flüssigkeit zuströmen lässt, während die verbrauchte oben abgesaugt wird. Auch kann man zwischen dem Fenster des Beobachtungsgefässes und dem Bogen ein Rohr anbringen, durch das die frische Flüssigkeit vom Fenster her auf den Bogen zuströmt. Indes sind beide Verfahren nur zweckmässig, wenn grosse Flüssigkeitsmengen zu Gebote stehen. Einzelne Substanzen, wie Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, lassen sich durch Filtriren leicht von den (suspendirten Kohleteilchen befreien; alle durch Kohleabscheidung undurchsichtigen Flüssigkeiten klären sich bei längerem Stehen bis auf die durch chemische Veränderungen verursachten Färbungen. So ist es möglich, wenn es sich nicht gerade um besonders reine Stoffe handelt, dieselbe Flüssigkeit wiederholt anzuwenden.

Zur photographischen Aufnahme verwandte ich zuerst einen aus einem Steinheil'schen Flintglasprisma und einer Camera zusammengestellten Spectrographen. Es zeigte sich jedoch, dass das continuirliche Licht des Bogens zu stark war, sodass man Detail nicht erkannte.

Derselbe Nachteil zeigte sich bei Verwendung eines Prismensatzes. Ausserdem wurde hier die ultraviolette Region zu schwach und die Schärfe der Aufnahmen blieb zu gering, da sich die Platten nicht genügend schräg stellen liessen. Immerhin benutzte ich die so erhaltenen Aufnahmen zur Ergänzung des über 5550 gelegenen Spectralbezirkes.

Ich photographirte daher durchweg mit dem bereits bei anderer Gelegenheit[1]) von mir benutzten Rowland'schen Concavgitter von 1 m Radius. Die älteren Aufnahmen sind mit der an genannter Stelle beschriebenen Aufstellung gemacht und reichen von etwa 2700 bis 6500. Bei den neueren Versuchen befand sich das Gitter in einem zu anderen Zwecken hergestellten, lichtdichten, massiven Messingkasten. Wenn hierbei nun auch nur eine bestimmte Stellung (5500—1800) in der ersten Ordnung angewendet werden konnte, und wenn die Justirung auch weit mühseliger war, so wog der Vorteil der stabilen und nahezu unveränderlichen Aufstellung beide Nachteile reichlich auf. Nur so wurden Aufnahmen möglich, die mehrere Tage dauerten. Photographirt wurde wieder auf Films, deren Anwendung sich im Gebrauche mehrerer Jahre bewährte. Ich fand jedoch, dass sie einer sehr sorgfältigen Behandlung bedürfen, um nicht zu verderben. Namentlich ist es nötig, sie sobald wie möglich zwischen Glasplatten einzuschliessen, da das weiche Celluloid sonst zerkratzt wird.

Die Leistungen des kleinen Gitters sind vortrefflich und werden in der ersten Ordnung lediglich durch die Grösse des Silberkornes begrenzt. Beim Gebrauche zeigte sich eine merkwürdige Veränderung des Gitters. Während nämlich in früheren Jahren und bis in die letzte Zeit zur Aufnahme des Eisenbogens von 12 Amp. etwa $2^1/_2$ Min. nötig waren und auch wiederholtes Waschen mit Ammoniak hierin keine Aenderung hervorbrachte, stieg plötzlich die Lichtstärke derart, dass nun-

1) H. Konen, Wied. Ann. 65. p. 257—286. 1898.

mehr wenige Secunden ausreichten. Die vorher und nachher benutzten Platten waren dabei aus demselben Film geschnitten, Aenderungen an der Aufstellung oder in der Art der Entwickelung nicht vorgenommen. Seitdem hat das Gitter seine erhöhte Lichtstärke bewahrt. Es gelang mir nicht, einen plausiblen Grund für diese Aenderung zu finden.

In den Fällen, wo es sich um Beurteilung von Verschiebungen handelte, wandte ich eine *vor* dem Spalt und getrennt vom Kasten angebrachte Blende an, die gestattete, das Vergleichsspectrum zu Anfang und zum Schlusse zu dem zu prüfenden hinzuzufügen. Der Astigmatismus des Gitters schadete unter diesen Umständen nichts, da man an den fein auslaufenden Spitzen der Linien bequem deren Coincidenz prüfen kann.[1]) Der Intensitätsverlust ist unmerklich. Auch der Einwand, dass verschiedene Teile des Gitters benutzt werden, zeigte sich als belanglos, da niemals Verschiebungen eintraten, wenn nur das Gitter senkrecht zu seinen Furchen voll beleuchtet war. Ich liess deshalb später das zweite Vergleichsspectrum ganz fort. Der Platz der Lichtquelle wurde niemals geändert, sondern durch Ablassen der Flüssigkeit einfach der Flüssigkeitsbogen oder Funke in einen Luftbogen verwandelt. Uebrigens finden sich in den Fällen, wo Verschiebungen eintreten, immer noch Coincidenzen genug, um die Justirung der Spectren zu prüfen.

In allen Fällen findet man zunächst ein continuirliches Spectrum, das bis ungefähr 3600 reicht und infolge der ungleichmässigen Sensibilisirung der Platten zwei Maxima zeigt. Am stärksten ist es ausgebildet bei Kohleelektroden und in Petroleum, Tetrachlorkohlenstoff, Anilin etc. Es ist hier unvermeidlich und rührt zum Teil von den glühenden Elektroden, zum Teil von dem Bogen selbst her, wie man sieht, wenn man den Bogen hinreichend vergrössert auf den Spalt projicirt. Auch bei Metallelektroden findet es sich[2]); es ist hier jedoch bedeutend lichtschwächer, und man kann es, selbst wenn man eine Kohleelektrode benutzt, durch kürzere Exposition fast vollständig zum Verschwinden bringen.

Neben dem continuirlichen Spectrum erhält man in allen Fällen Ca-Linien, und zwar finden sich in sämtlichen Bogen-

1) Vorbedingung ist torsionsfreie Aufstellung.

2) Es ist ja auch in Luft niemals vollkommen zu beseitigen.

aufnahmen, mit Ausnahme derjenigen in Anilin, Tetrachlorkohlenstoff und Petroleum, die beiden Linien 3934 und 3969 (H und K). Ausser diesen findet man je nach den Umständen noch weitere Bestandteile des Ca-Spectrums, und zwar gleichgültig, ob man Metallelektroden, Kohleelektroden oder verschiedene Flüssigkeiten anwendet.

Dasselbe gilt im allgemeinen für die Aluminiumlinien 3944 und 3962, neben denen in vielen Fällen eine Reihe weiterer Linien auftreten.

Weiterhin sind auch die Natrium- (*D*) Linien unvermeidlich und zwar erhält man sie nicht, wie meistens in Luft, mit Selbstumkehr, sondern als Absorptionslinien auf gleichförmigem continuirlichem Grunde. Da sie bei schwacher Entwickelung oder Verschwinden des continuirlichen Grundes unsichtbar sind, so folgt, dass es sich um gewöhnliche Absorption handelt[1]) und dass somit der Natriumdampf des Flüssigkeitsbogens besonders niedrige Temperatur haben muss.

Benutzt man endlich Kohleelektroden, so erscheinen meist zugleich gewisse Teile des Kohlebogenspectrums. Wir werden weiter unten genauer darauf einzugehen haben.

Metalle. — Von Metallspectren wurden geprüft diejenigen des Eisens, Kupfers, Messings, ferner Ca, Ba, Na, K, Li, Tl.[2])

Es zeigte sich zunächst, dass niemals Bandenspectra auftreten. Man erhält vielmehr ein im allgemeinen dem Luftbogen entsprechendes Spectrum mit der Ausnahme, dass die Intensitäten der Linien geringer sind als in Luft, und dass weniger Selbstumkehrungen stattfinden. An Schärfe stehen die Linien des Flüssigkeitsbogens denjenigen des Luftbogens nicht nach, ja manche Linien sind wesentlich schärfer, sodass es sich unter Umständen empfehlen würde, den Flüssigkeitsbogen zu ihrer Untersuchung anzuwenden. Wesentliche Unterschiede finden sich dagegen hinsichtlich der relativen Inten-

1) Wenn man keine Parallele ziehen will zu den in Funkenspectren beobachteten Umkehrungen.

2) Eine Probe giebt Fig. 1 auf Taf. III, die das Spectrum eines Messingstabes zeigt, der in Wasser oder in Luft gegen einen Kohlestab brennt. Die Reproduction liefert jedoch nur eine ungefähre Vorstellung von der Originalphotographie; oben ist der Luftbogen, Rot links, unten der Flüssigkeitsbogen.

sität der einzelnen Linien. Linien, die in Luft gleich stark sind, sind in verschiedenen Flüssigkeiten verschieden, einzelne fehlen gänzlich. Es dürften diese Erscheinungen dieselben sein, wie sie von Crew[1]), Basquin[2]) und Porter[3]) beobachtet worden sind, wenn der Luftbogen in verschiedenen Gasen brannte. Eine genauere Verfolgung der erwähnten Differenzen scheint mir nicht ohne Interesse, wenngleich das Verfahren schwer exact zu gestalten ist aus Mangel an geeigneten Methoden zur spectrographischen Intensitätsmessung.

Dass auch im Luftbogen Verschiebungen und Intensitätsänderungen eintreten können, ist bekannt. Ein besonderes auffälliges Beispiel zeigt das Hg-Spectrum. Das Paar 5788 ist häufig verschoben und zeigt im oberen Teil des Bogens die umgekehrten Intensitätsverhältnisse, wie im unteren.

Ebensowenig wie neue Bandenspectra, gelang es mir, Verschiebungen in den Linienspectren aufzufinden, wenigstens soweit die Auflösung des von mir benutzten kleinen Gitters ein Urteil zulässt. In den Photographien fallen die Linien des zu prüfenden und des Vergleichsspectrums vollkommen zusammen.

Weiterhin ist die Natur der den Bogen umgebenden Flüssigkeit nahezu ohne Einfluss auf die Metallspectren.

Dies gilt zunächst streng für Alkohol, reines Wasser, Glycerin und nichtleitende Flüssigkeiten. Mit einer gewissen Einschränkung gilt es indes sogar für Salzlösungen. Am empfindlichsten sind Kohlestäbe. Trotzdem kamen in einer mehrprocentigen Lösung von Lithiumchlorid keine Lithiumlinien. In einer concentrirten Lösung von $CaCl_2$ und $BaCl_2$ erscheinen zwar die stärksten Linien des Baryums und des Calciums, allein sie sind unvergleichlich schwächer als in Luft und nur die stärksten Ca-Linien sind umgekehrt. Noch ausgeprägter zeigt sich diese Erscheinung, wenn man eine oder beide Elektroden aus Metall nimmt. Man erhält dann selbst in gesättigten Lösungen nur schwache Spuren des Spectrums des gelösten Metalles.

Es zeigt sich also, dass der Einfluss der umgebenden Flüssigkeit auf den Bogen nur gering ist. Die Druckzunahme

1) H. Kayser, l. c. 2. p. 255 u. 256.
2) l. c. p. 256.
3) R. S. Porter, Astrophys. Journ. 15. p. 274—282. 1902.

im eingetauchten Bogen ist offenbar zu gering, um Verschiebungen von messbarer Grösse hervorzubringen.

Wie es scheint, ist aber auch die Herabsetzung der Temperatur ohne Belang; nach dem Verhalten der Elektroden, die nur in einzelnen Punkten zum Glühen erhitzt werden, sollte man zwar das Gegenteil erwarten; somit bliebe die Möglichkeit, dass nicht nur die hohe Temperatur des Bogens, sondern auch directe elektrische Einflüsse das Spectrum desselben hervorrufen, als die wahrscheinlichste Annahme.

Das passive Verhalten der Flüssigkeiten gegen die Lichtentwickelung im Bogen wird verständlicher, wenn man die besonderen Umstände ins Auge fasst, unter denen der Flüssigkeitsbogen brennt. Unmittelbar an den glühenden Teilen der Elektroden befindet sich die Flüssigkeit in sphäroidalem Zustande. Das gelöste Salz bleibt zum grössten Teil in der Lösung, während die Wasserdampfhülle mit der glühenden Kohle etc. reagirt und CO, H etc. bildet. Diese Gase sind im Ueberfluss vorhanden und bilden die Dampfblase, in der der eigentliche Bogen brennt. Die Dämpfe der Flüssigkeit, die sich in der Umgebung dieser Blase bilden, werden von den von den Elektroden aufsteigenden Gasen verdrängt, die infolge ihrer höheren Temperatur (und Ionisirung) besser leiten und somit allein die elektrische oder Wärmeenergie in Licht umsetzen. Die durch Elektrolyse entstehenden Substanzen sind gegenüber den im Bogen selbst erzeugten Gasen verschwindend klein und üben keinen Einfluss. Allein das Material der Elektroden ist ausschlaggebend. Dies zeigt sich z. B. auch, wenn man Dochtkohlen anwendet oder eine Bohrung einer Kohle mit Salz ausfüllt. Man erhält dann sofort die gewünschten Spectren.

Cyan. — Wie schon erwähnt, findet man bei Benutzung von einer oder zwei Kohleelektroden im allgemeinen noch die „Kohle"- und „Cyan"-Banden. Während jedoch die Metallspectren von der umgebenden Flüssigkeit nahezu unbeeinflusst bleiben, zeigen die Kohlespectra das entgegengesetzte Verhalten. Wir wollen zunächst das Cyanspectrum näher verfolgen. Bekanntlich erhält man, wenn der Kohlebogen in Luft brennt, in dem photographierbaren Teile des Spectrums vier mit ihren Kanten nach Rot zu gelegene Banden bei 4606,33, 4216,12,

3883,55, 3590,48 und eine Reihe weiterer, nach Violett gekehrter Banden, die jedoch nur bei langer Exposition kommen und zuerst von King[1]) beobachtet sind.

Die Frage nach dem Ursprung dieser Banden wird gegenwärtig wohl allgemein dahin beantwortet, dass dieselben dem Cyan zuzuschreiben seien. Es bildet daher gerade das genannte Spectrum ein besonders geeignetes Object zur Prüfung der Anwendbarkeit unserer Methode in Fragen über die Herkunft der Spectren.

Unter den genannten Banden ist diejenige bei 3883 photographisch am wirksamsten. Demnächst folgen 3590, 4216, 4606. Wir wollen daher das Vorhandensein des „Cyan"-Spectrums an der Bande 3883 prüfen.[2])

Verwendet man ausgekochtes Wasser und ausgekochte Elektroden, so verschwinden alle vier Banden und es bleiben neben dem continuirlichen Grunde nur die „Kohle"-Banden und Metalllinien. Während der Bogen brennt, wird, wie schon erwähnt, die Kohle verbraucht und das Wasser zersetzt, und es entwickeln sich grosse Mengen eines Gases, das, wie schon Lepsius[3]) festgestellt hat, aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und geringen Mengen von Acetylen besteht.

Kleine Mengen von Luft genügen jedoch, um, wenn auch schwache Spuren des Cyanspectrums hervorzurufen. Man erhält dieses daher immer, wenn man frische Kohlen benutzt, die nicht ausgekocht sind, oder längere Zeit im Wasser gelegen haben, oder wenn man Leitungswasser anwendet. Immerhin sind dies jedoch nur Spuren der Bande 3883, während die übrigen fehlen. Man erhält auch sie, wenn man fein verteilte Luft im Ueberschuss in die Flüssigkeit einbläst, oder besser, wenn man den Bogen in starker, wässeriger Lösung von Ammoniak brennen lässt. In diesem Fall tritt starke Zersetzung ein und es entsteigen der Flüssigkeit Blasen, die unter Bildung eines weissen Dampfes verpuffen. Im ersten Falle treten in der Flüssigkeit kleine Explosionen ein, wohl weil das entstehende Wassergas sich mit der Luft mischt.

1) H. Kayser, l. c. 2. p. 486.

2) Vgl. H. Kayser u. C. Runge, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Berlin p. 522. 1889.

3) B. Lepsius, Chem. Ber. 23. p. 1418—1428. 1890.

Obere Grenze der Temperatur:
250°.

23°	41,7 Ω	140°	6,8 Ω	180°	3,5 Ω	220°	1,4 Ω
100	12,2	150	6,0	190	2,9	240	0,8
110	10,2	160	5,0	200	2,3	250	0,4
130	8,0	170	4,0	210	1,8	23	35,0

Dieses bessere Leitvermögen blieb nun *bestehen*, auch wenn der Stift vorübergehend in die Kohlensäure-Kältemischung getaucht wurde. In der Kältemischung nahm er einen Widerstand von 484 Ω an. Auf Zimmertemperatur gebracht, sank er wieder auf 35 Ω herab. Auch in weiteren zehn Tagen unterlag er keinerlei bemerkenswerten Veränderung.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man die Temperatursteigerung bis 350° oder 450° vornimmt. Oberhalb 250° nimmt der Widerstand nur mehr äusserst langsam ab und von etwa 350° an hat er die Tendenz, wieder anzusteigen. Wird der Stift dann wieder auf Zimmertemperatur gebracht, so ist der Widerstand viel grösser geworden (100 Ω). Bleibt er mehrere Stunden sich selbst überlassen, so wächst sein Widerstand noch mehr an, erreicht ein Maximum, um dann langsam, aber beharrlich wieder abzunehmen. So stieg in dem angeführten Beispiele der Widerstand in 2 Stunden auf 109 Ω, in sechseinhalb Stunden auf 117,5 Ω. Am nächsten Tage betrug er 116, am darauf folgenden 114 Ω. Der Bleiglanz befindet sich also wieder in einem Schwingungszustande in Hinsicht auf sein Leitvermögen.

In diesem Zustande sind Temperaturerniedrigungen von grösstem Einflusse; sie bewirken, dass das System aus seiner diesmal unstabilen Lage rascher in die stabile zurückkehrt.

Es stieg der Widerstand von 114 bei 20° auf 1500 Ω bei — 80°, um wieder, auf 20° gebracht, bei 63,7 Ω wenigstens vorübergehend zur Ruhe zu kommen. Zum zweiten Male in die Kältemischung gebracht, stieg der Widerstand nur mehr auf 960 Ω an, um bei Zimmertemperatur allmählich auf 52 Ω herabzusinken. Ein drittes Mal erhielt man bei — 80° noch 600 Ω und endlich bei Zimmertemperatur (22°) 43,1 Ω. Das System befindet sich nunmehr im stabilen Gleichgewicht. Die

Uebereinstimmung mit dem Ausgangswerte 44,7 Ω bei 21° ist eine vorzügliche.

Einen wesentlichen Einfluss auf diese merkwürdige Erscheinung übt die *Dauer* der Erwärmung aus. Es lässt sich nämlich zeigen, dass die Schwingung, in der sich das Leitvermögen befindet, um so rascher abläuft, je kürzer die Erwärmung gedauert hat. Zur raschen vorübergehenden Erwärmung eignet sich ganz besonders die Stromwärme. Man braucht dazu nur den Stift an eine entsprechende Spannung anzulegen, den Strom bis zu einer gewissen Stärke ansteigen zu lassen, ihn zu unterbrechen und nun die Veränderung des Widerstandes während der Abkühlung mit Brückenwalze und Telephon messend zu verfolgen.

Ein Stift (Länge 1,7 mm, Querschnitt 0,22 cm²), der bereits formirt war und den Widerstand von 73 Ω besass, wurde an eine Spannung von 13 Volt angelegt. Nach 14 Secunden betrug die Stromstärke 1 Amp., nach 22 Secunden 2 Amp. Der Strom wurde nun geöffnet (0 Min.) und der Widerstand des Stiftes von Minute zu Minute gemessen. Es ergab sich:

1 Min.	22,2 Ω	10 Min.	85,8 Ω
2 „	52,0	15 „	85,0
3 „	72,4	20 „	81,5
4 „	81,1	25 „	78,6
5 „	84,1	30 „	77,3
6 „	85,5	35 „	75,7
7 „	85,8	40 „	74,2

Die rasche Erhitzung gestattet, wie man sofort sieht, einen klaren Einblick in den Verlauf der Erscheinung. Drei Minuten nach Unterbrechung des Stromes war bereits der Ausgangswiderstand wieder hergestellt. Der Stift war zu dieser Zeit noch ziemlich warm. Nach sieben Minuten erreichte der Widerstand einen Maximalwert von 85,8 Ω, um etwa nach dreiviertel Stunden auf seinen ursprünglichen Wert zurückzukehren.

Derselbe Stift wurde nun, um die Erwärmung zu verlangsamen, an eine geringere Spannung, und zwar von 10,2 Volt gelegt. Die Stromstärke war nach 30 Secunden auf 0,8 Amp., nach 40 Secunden auf 1,6 Amp., nach 50 endlich wieder auf

mit reinem Cyan gefüllten Geisslerröhren das „Kohle"-Bandenspectrum ausblieb, dagegen sich zeigte, wenn Luft oder Sauerstoff zugelassen wurde.

So wenig nun zu leugnen ist, dass von den genannten Autoren und besonders von Smithells eine Reihe sehr triftiger Gründe für die Stokes'sche Hypothese beigebracht ist, und so sehr ich persönlich geneigt bin, mich derselben Meinung anzuschliessen, so scheint mir doch, dass ein *Beweis* für Stokes nicht erbracht ist.

Man kann vielmehr, wenn vielleicht auch gezwungener, alle Versuche auch im Sinne der bisher herrschenden Ansicht deuten, die das Swanspectrum dem Kohlenstoffe selbst zuschrieb. Bei Baly und Syers wird man sagen können, reines Cyan werde eben nicht dissociirt; sein Verhalten im Bogen beweist seine Beständigkeit. Fügt man dagegen Sauerstoff hinzu, so erhält man dieselben Verhältnisse wie in der Cyanflamme, das Cyan verbrennt und es bildet sich Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd, sodass wir dieselben Bedingungen erhalten, wie in einem mit diesen Gasen gefüllten Rohre etc.

So scheint mir die Frage nach dem Ursprung des Kohlebandenspectrums immer noch offen.

Ohne an dieser Stelle auf eine Würdigung der ungemein grossen Literatur der Kohlenstoffspectra eingehen zu können, möchte ich doch eine Klassification der letzteren voranschicken, ehe ich auf die genauere Begrenzung der in Rede stehenden Frage eingehe. Von der Einteilung Smithells weiche ich in einigen Punkten ab.

Ich unterscheide sechs verschiedene Spectren:

1. ein continuirliches Spectrum ohne Banden oder Linien;
2. ein Linienspectrum;
3. das Cyanspectrum mit den Kanten 3590, 3883, 4216, 4606 und den zugehörigen „Schwänzen";
4. das sogenannte „Kohle"-Bandenspectrum oder Swanspectrum mit den Hauptkanten 5382, 4738, 5164, 5633, 6187;
5. das sogenannte Kohlenoxydspectrum mit Kanten bei 4509, 4834, 5196, 5608, 6078, 6399, 6622 etc.[1]);

1) Eine genauere Untersuchung wird gegenwärtig im hiesigen Institute von Hrn. Loos ausgeführt.

die eben beschriebenen Erscheinungen zu forschen. Nach den Erfahrungen, die an anderen Metallverbindungen, insbesondere am Cadmiumoxyd, gesammelt wurden, ist es wahrscheinlich, dass sich der Bleiglanz, ähnlich wie sein Bestandteil, der Schwefel, in verschiedenen Modificationen befinde. Wie diese Modificationen zustande kommen, lässt sich natürlich auf Grund des bisherigen Beobachtungsmateriales nicht entscheiden. Wahrscheinlich machen es dagegen die Versuche, dass der Bleiglanz sich bei niederer Temperatur in einer Phase schlechter

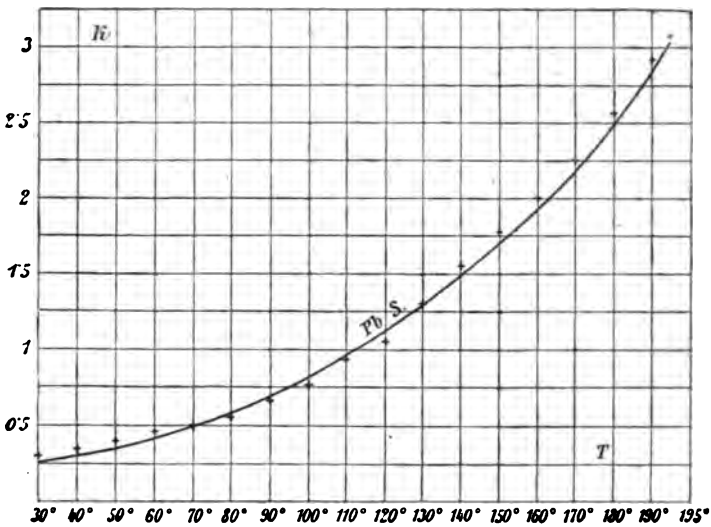


Fig. 4.

Leitfähigkeit, bei höheren Temperaturen bis zu 300° in einer Phase guter Leitfähigkeit befindet. Die erste Phase scheint die *stabile* zu sein, die zweite wird man als *metastabile* bezeichnen müssen, da sie infolge der grossen Hysteresis in der dichten Masse den Charakter grosser Beständigkeit besitzt. Lang andauernde oder wiederholte Erwärmungen auf Temperaturen, die 300° nicht überschreiten dürfen, nötigen eine stets steigende Zahl von Molecülgruppen, sich an der Umwandlung zu beteiligen. Je grösser die Anzahl der umgewandelten Molecüle in der Volumeinheit ist, desto besser ist das Leitvermögen des Systems.

in der CO- oder CS_2-Flamme, sowie wenn Funken in H oder Wasserdampf überschlagen.[1])

Nr. 6 erhält man nur bei Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff, z. B. im Bunsenbrenner. Es fehlt besonders bei Funkenentladungen zwischen Kohleelektroden in Luft, CO_2 und H, auch wenn Nr. 4 stark auftritt.[2])

Merkwürdigerweise wird bei den meisten Beobachtern dies letzte Spectrum fast gar nicht erwähnt, sondern das Flammenspectrum oder Swanspectrum unmittelbar mit dem Spectrum Nr. 4 identificirt. Eder hat die Spectra brennender Kohlenwasserstoffe genau untersucht und dabei die Banden 4368, 3872 und 3627 entdeckt bez. zuerst gemessen, die ihre Kante nach dem Violett hin kehren. Ich habe der ganz vortrefflichen Beschreibung Eder's nichts hinzuzufügen. Indes hat trotz der schönen Abbildung Eder's vielleicht eine Photographie Interesse, die ich bei dreitägiger Exposition des Spectrums eines Bunsenbrenners erhielt, da die Eder'schen Aufnahmen mit einem Prismenapparat hergestellt sind und daher kein normales und im Bezirk bis 3873 etwas gering dispergirtes Bild bieten.[3])

Man sieht zunächst ein Stück der „Kohle"-Bande bei 5633, dann folgen die Banden bei 5164 und 4736; weiterhin kommt eine Stelle von sehr verwickeltem Bau. Es überlagern sich die mit der Kante nach Violett gerichtete Bande *e* Eder's und die Banden 4382, 4371, 4365 mit einer Reihe feinerer Linien, die von Eder nicht angegeben, auch auf der Lichtdrucktafel nicht zu sehen sind. Ich möchte drei Bandensorten annehmen: 1. eine nach Violett gerichtete Bande, 2. die Gruppe 4382, 3. eine der Bande 4315 analog gebaute Bande, die schon durch den weiteren Abstand ihrer Linien und ihr Aussehen sich völlig von den Banden des „Kohle"-Spectrums unterscheidet und ihre Kante nach Rot richtet.

Hieran schliesst sich die starke Bande 4315; sie ist mit ihrer Kante nach Rot gerichtet und ebenso wie die folgenden

1) J. M. Eder u. E. Valenta, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien **60**. p. 249. 1893.

2) l. c. p. 248.

3) Vgl. Fig. 2, Taf. III. Leider giebt auch hier die Reproduction das Original nur unvollkommen wieder. Rot ist hier rechts.

Banden schon durch ihren Bau auffällig von den „Kohle-Banden verschieden.

Dann folgt die nach Violett gerichtete Bande 3890, 3872; eine entsprechende bei 3627 ist in der Bunsenflamme zu lichtschwach.

Endlich folgen die beiden stärksten Wasserbanden.

Man könnte versucht sein, die drei nach Violett gerichteten Banden als Schwänze der Kohlebanden aufzufassen. Allein angesichts des abweichenden Baues der genannten Banden mit geringerer Kantenzahl, angesichts der Unmöglichkeit, die Bande bei 4315 zu deuten, die doch nur mit jenen zusammen auftritt und in Rücksicht darauf, dass jene vier Banden eben nur in der Flamme brennender Kohlenwasserstoffe beobachtet werden, ist man, glaube ich, gezwungen, jene Banden zu einem besonderen Spectrum zusammenzufassen.

Wir wollen dies Spectrum daher absondern; die Frage nach seiner Herkunft muss einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Es handelt sich somit hier um das Spectrum 4. Die Frage nach seinem Ursprung ist jedoch eng verknüpft mit der Frage nach der Herkunft des Spectrums 5. Denn während letzteres bisher als das Spectrum des Kohlenoxydes galt, wird jetzt von Smithells das Spectrum 4 dem Kohlenoxyd und das Spectrum 5 dem Kohlendioxyd zugeschrieben. Die genannte Theorie wird sich somit entweder an dem Spectrum 4 oder dem Spectrum 5 prüfen lassen. Wählen wir den ersten Weg, so sind daher vier verschiedene mögliche Deutungen zu berücksichtigen. 1. Das Spectrum 4 gehört dem Kohlenstoff selbst an; 2. der Kohlenstoff giebt das Spectrum 4 in ionisirtem Zustande und zwar als positives Ion; 3. das Spectrum 4 gehört einer Wasserstoffverbindung der Kohle; 4. es gehört einer Sauerstoffverbindung und zwar dem CO.

Wir wollen nun die beiden ersten Fälle zusammenfassen, da es sich beide Male um den Kohlenstoff selbst handelt.[1]) Ferner wollen wir den dritten Fall von vornherein ausschliessen,

1) Die Möglichkeit, die Bandenspectra dem positiven, grösseren Ion des Atoms, die Linienspectra den kleineren, negativen zuzurechnen bleibt dabei gewahrt.

erörtert geblieben ist, dieser Gegenstand bis jetzt keine weitere Beachtung gefunden hat".

Und auch nach dem Erscheinen der Hittorf'schen Untersuchung ist es diesem Gegenstande wieder so ergangen; denn die zwei Physiker, die sich damit beschäftigt haben, Silvanus Thompson und Shelford Bidwell, haben nach einer Bemerkung von G. Wiedemann[1]) nur das Ergebnis von Hittorf „nach 34 Jahren nochmals mitgeteilt".

Die aus Schwefelsilber gepressten Stifte zeichnen sich gleichfalls durch schönen, etwas dunklen Metallglanz aus. In ihrem Verhalten zur Temperatur zeigt die Verbindung manche Aehnlichkeit mit dem Bleiglanz. Wiederholte Erwärmungen und Abkühlungen haben ein Sinken des Widerstandes bei normaler Temperatur zur Folge. Ein Stift von 2 cm Länge, 0,15 cm^2 Querschnitt und 5,3 specifischem Gewicht besass unmittelbar nach dem Pressen einen Widerstand von 54,500 Ω bei Zimmertemperatur. Nach lange andauernder Erwärmung auf 220° betrug der Widerstand noch 27,600 Ω, nach vielen Erhitzungen sank er allmählich von 21,700 bis auf 12,700 Ω herab. Die ausserordentliche Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur macht die Bestimmungen unsicher, da die geringste im Körper entwickelte Stromwärme den Widerstand bereits bedeutend herabsetzt. Man darf also nur sehr schwache Ströme in Anwendung bringen.

In Fig. 5 ist der Zusammenhang zwischen Temperatur und Leitfähigkeit durch eine Curve dargestellt; sie erinnert durch ihren äusserst steilen Verlauf an die Zunahme der Reactionsgeschwindigkeit mit der Temperatur.

Bei 100° zeigte der Stift einen Widerstand von 3000 bis 1000 Ω, bei 150° einen solchen von 400—150 Ω, je nachdem er zum ersten oder zweiten Male erwärmt wurde. Bei 220° betrug der Widerstand nur noch 1—0,2 Ω, um von 230° aufwärts kaum mehr nachweisbar zu sein!

Legt man einen Ag_2S-Stift an eine entsprechende Spannung, so zeigt ein in den Stromkreis geschaltetes Ampèremeter zunächst nur einen äusserst schwachen Strom an. Trotzdem genügt die anfänglich geringe Stromwärme, um den Stift all-

1) G. Wiedemann, Elektricität 1. p. 548. 1893.

kommen des Spectrums gebildet wird, nur die Bedeutung, zu zeigen, dass die Anwesenheit dieses oder jenes Elementes notwendig sei, um das betreffende Spectrum hervorzubringen.

Die endgültige Entscheidung ist somit nur zu erbringen, wenn man entweder bei der Kohlensäure oder dem Kohlenoxyd eines der fraglichen Spectren in Absorption nachweisen könnte oder wenn es gelänge, neue theoretische Beziehungen in Bandenspectren aufzufinden. In beiden Fällen könnten die im Ultrarot gelegenen, unzweifelhaft der Kohlensäure angehörigen Banden als Richtschnur dienen. Während mir nun das erste Verfahren nicht viel Aussicht zu haben scheint, da „Kohlenoxyd-" oder „Kohle"-Banden unter den terrestrischen Linien des brechbareren Teiles des Sonnenspectrums bisher nicht aufgefunden worden sind und während das zweite Verfahren lediglich utopistischer Natur ist, dürfte die Untersuchung des ultraroten Teiles des in Geisslerröhren hervorgerufenen „Kohlenoxyd"-Spectrums vielleicht ausführbar sein und die Entscheidung liefern.

Vorläufig also und solange man nur im sichtbaren und ultravioletten Spectrum beobachtet, wird die Fragestellung lauten müssen: „Ist die Gegenwart von Sauerstoff zur Entstehung des „Kohle"-Bandenspectrums notwendig, oder nicht?"

Diese Frage allein konnte streng genommen in den bisherigen Untersuchungen geprüft werden und auf sie allein ist auch unsere Methode anwendbar.

Allein es muss hervorgehoben werden, dass auf diesem Wege von vornherein zwei methodische Mängel unvermeidlich sind. Denn einerseits liefert, wie schon hervorgehoben, auch die Bejahung der Frage keine Entscheidung. Andererseits hängt der Wert einer Verneinung ganz von der Empfindlichkeit spectralanalytischer Reactionen ab. Uebersteigt dieselbe gewisse Grenzen, so ist es praktisch und chemisch unmöglich, die Anwesenheit einer bestimmten Substanz auszuschliessen. Dies hat sich, wie in anderen Gebieten, so gerade auch bei den Untersuchungen über Kohlenstoffspectren aufs deutlichste gezeigt und wir können uns mit einem Hinweis auf diese bekannte Thatsache begnügen.

Man *kann* also jederzeit den Einwand erheben, dass Verunreinigungen zugegen gewesen seien, wenn die Existenz eines

ist mir bei den Widerstandsmessungen mit dem Telephon stets aufgefallen, dass die Minima bei niederen Temperaturen verwaschen, bei hohen Temperaturen jedoch von grosser Schärfe sind. Lässt man nun Gleichstrom durch den Silberglanz fliessen, so weicht die Nadel des Messinstrumentes nach dem ersten Ausschlage immer mehr zurück. So vergrösserte sich der scheinbare Widerstand eines Stiftes von 3,0 cm Länge und 0,5 cm^2 Querschnitt, der mit Hoffmann'schen Zuleitungen versehen war, bei Zimmertemperatur allmählich von 2,100 Ω auf 3,700 Ω. Diese Widerstandsvergrösserung kann durch eine gegenelektromotorische Kraft von 0,80 Volt hervorgerufen werden. Wenn man aber mit Hülfe einer Wippe den Silberglanz mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer verbindet, dann erhält man höchstens zehn Teilstriche Ausschlag, die nur von einer äusserst geringen Spannung weit unter einem Tausendstel herrühren. Auch bei höheren Temperaturen weicht die Nadel zurück. Kehrt man den Strom in Silberglanz um, dann entsteht zuerst ein viel kräftigerer Ausschlag, der meist ruckweise abnimmt. Im Spiegelgalvanometer machen sich aber nur die thermoelektrischen Kräfte bemerkbar, die geringer sind als bei Bleiglanz. Eine Polarisation lässt sich nach Trennung des Stiftes vom Accumulator absolut nicht nachweisen, auch dann nicht, wenn man sich einer elektromagnetisch angeregten Stimmgabel als Wippe bedient. Es sieht also so aus, als wenn im Silberglanz allerdings Kräfte auftreten würden gegen die Stromrichtung, dass aber deren Wirksamkeit an das Fliessen des Stromes gebunden ist. Bei Temperaturen oberhalb 190° hat der Spuk sein Ende gefunden. Die Nadel des Westoninstrumentes verändert ihre Stellung nicht mehr, mag der Strom auch beliebig lange durch den Stift fliessen. Bei Vertauschung der Stromrichtung ergiebt sich genau wieder derselbe Ausschlag.

In der Kohlensäure-Kältemischung betrug der Widerstand des Stiftes von 3 cm Länge und 0,5 cm^2 Querschnitt $12{,}4 \cdot 10^6$ Ω, in flüssiger Luft ungefähr 10^9 Ω. Der Silberglanz durchläuft mithin in einem Temperaturintervall von nur 400° das ganze Gebiet der Leitfähigkeit.

Der Versuch in flüssiger Luft macht es kaum zweifelhaft, dass Silberglanz in der Nähe des absoluten Nullpunktes der

Glycerin, Tetrachlorkohlenstoff, Anilin, Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Ammoniak. Die Flüssigkeiten wurden als chemisch rein bezogen und, soweit möglich, über Phosphorpentoxyd im Dunkeln aufbewahrt. Nachdem ich mich überzeugte, dass Versuche, die betreffenden Substanzen weiter zu reinigen, ohne Einfluss waren, habe ich mich mit einer mittleren Reinheit der Substanzen begnügt und davon abgesehen zu versuchen, ob sich durch ein asymptotisch reinigendes Verfahren die Intensität der zu prüfenden Spectren herabsetzen liesse. Ein derartiges Verfahren erscheint mir einerseits aussichtslos, andererseits ist nach dem bereits ausgeführten das Gewicht der auf diesem Wege im günstigsten Falle zu erreichenden Resultate zu gering, um die aufgewandte Mühe zu lohnen.

Mit Metallstäben erhält man in leitenden Flüssigkeiten allein das Metallspectrum, in den unter Kohleabscheidung zersetzbaren überzieht sich das Metall mit einer Kohleschicht und man erhält dasselbe Resultat, wie mit Kohlestäben.

In destillirtem sowie in Wasserleitungswasser erhält man das vollständige Spectrum 4; dass sich dabei CO in reichlicher Menge entwickelt, ist bereits erwähnt. Einblasen von Luft ändert nichts daran.

Dasselbe beobachtet man in Alkohol und Glycerin sowie Ammoniak.

In allen diesen Fällen ist jedoch die Intensität der Banden bedeutend geringer als in Luft. Sie wird noch mehr geschwächt, wenn man einen Metallstab nimmt. Man kann dann in Flüssigkeiten die Kohlebanden völlig zum Verschwinden bringen. Dasselbe ist der Fall in sehr starken Salzlösungen. Da gleichzeitig die Cyanbanden fortfallen, so dürfte sich das Verfahren eignen zur Erzeugung von bandenfreien Metallspectren. Es ist bekannt, dass bei Einführung von Metallen die Kohlebanden und Cyanbanden auch im Luftbogen geschwächt werden. Die Kohlebanden werden dabei stärker betroffen, als die Cyanbanden.[1])

In beiden Fällen liegt es nahe, im Sinne der CO-Hypothese die Erscheinung durch eine Oxydation zu erklären, durch die das Metall den Sauerstoff an sich reisst. Dieser Annahme

1) Vgl. H. Kayser, Handbuch 1. p. 167. 1900.

Felde nachzuweisen, nicht von Erfolg begleitet war. Auch bei Bleiganz konnte ein derartiger Einfluss nicht festgestellt werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Das seinerzeit gesteckte Ziel, unter den Metalloxyden und Metallsulfiden Körper zu finden, die gleichzeitig beiden Klassen der Leiter, der metallischen und der elektrolytischen, angehören, ist nicht erreicht worden. Im Gegenteile zeigte es sich,

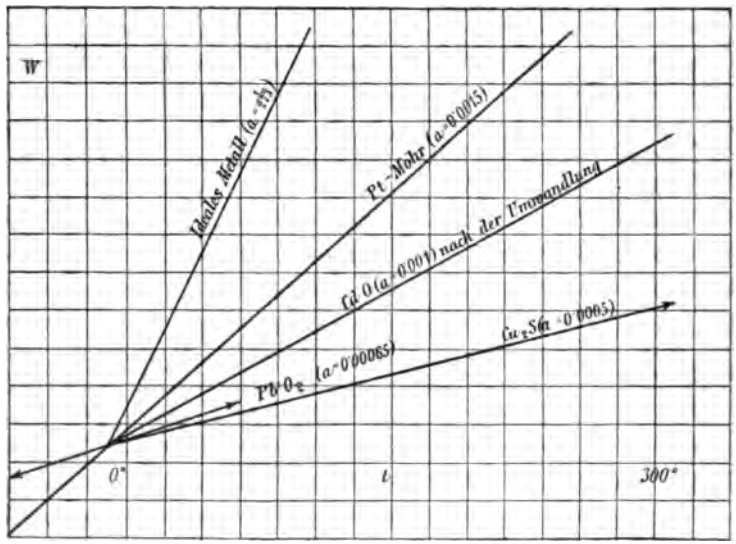


Fig. 6.

dass keinem der untersuchten Leiter elektrolytische Leitfähigkeit zukommt. Die positiven Ergebnisse lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Leiter bei gewöhnlicher Temperatur sind nur jene dunkelfärbigen Verbindungen, die sich unter hohen Drucken ohne Anwendung eines Bindemittels in bestimmte Formen von metallischem Glanz und metallischer Härte bringen lassen.

2. Die Verbindungen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur gut leiten, und zwar etwa innerhalb der Grenzen von 2,3—7,000 für $10^4\sigma$, besitzen positiven Temperaturcoefficienten, der jedoch bedeutend kleiner ist als jener der reinen Metalle (vgl. Fig. 6).

als eine Kohleelektrode durch Niederschlagen von Kohle aus Anilin hergestellt und in Petroleum benutzt wurde, zeigte sich eine Spur der Bande bei 3883.

In Tetrachlorkohlenstoff kamen die drei Banden bei 56, 51, und 47 noch stärker als in Anilin.

Am intensivsten erhält man die drei genannten Banden in Petroleum. In dieser Flüssigkeit ist ausserdem ein sehr intensives und trotz der raschen Zersetzung bis 3550 sich erstreckendes continuirliches Spectrum zu bemerken. Die in Kohlenwasserstoffflammen auftretenden, von uns als Spectrum 6 bezeichneten Banden fehlen, ebenso alle Linien.

Ocularbeobachtungen bei Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Terpentinöl ergaben dasselbe Resultat. Es war stets die grüne Bande, wenn auch schwach zu sehen. Indes möchte ich diese Beobachtungten nicht mit den photographisch fixirten in eine Reihe stellen, da der helle continuirliche Grund dem Auge die Beobachtung erschwert und eben nur die grüne Bande zu sehen war.

Es tritt somit der oben vorgesehene Fall ein. Schätzt man die Empfindlichkeit des Bogens gegen Spuren von Wasser oder Sauerstoff gering, so wird man aus den mitgeteilten Versuchen schliessen, dass die Gegenwart von Sauerstoff zur Entstehung des Spectrums Nr. 4 nicht notwendig sei und hieraus eine Bestätigung der alten Ansicht entnehmen, dass das sogenannte Kohlebandenspectrum seinen Namen mit Recht trage.

Auf der anderen Seite wird man die Unmöglichkeit betonen, die Kohlestäbe und die benutzten Flüssigkeiten sauerstofffrei zu erhalten und unter hoher Einschätzung der Empfindlichkeit jede Folgerung ablehnen.

Der Standpunkt, den ich einnehmen möchte, ist bereits ausführlich gegeben worden und so erübrigt mir nur noch das zusammenzustellen, was sich über die Empfindlichkeit des Flüssigkeitsbogens an Thatsachen anführen lässt.

Zunächst ist, wie schon hervorgehoben, der Bogen gegen Veränderungen der Flüssigkeit sehr unempfindlich. Salzlösungen müssen concentrirt sein, damit Metalllinien auftreten, ebenso Ammoniak, damit das Cyanspectrum kommt. Einblasen von Luft in destillirtes Wasser giebt die Cyanbanden, allein schwache Salpeterlösung ist wirkungslos.

Einblasen von Luft oder Sauerstoff beeinflusst in Wasser das Spectrum 4 nicht in bemerkbarer Weise.

Weiterhin erscheint das Spectrum 4 in allen Flüssigkeiten relativ stark. Zusatz von Alkohol zu Petroleum bringt keine bemerkbare Verstärkung hervor; trotz Zusatz von Anilin fehlt das Cyanspectrum bis auf Spuren. Das Cyanspectrum lässt sich vollständig beseitigen, obwohl Spuren von Luft an den Elektroden genügen, um es hervorzurufen.

Im Gegensatz zu alledem sind Veränderungen der Elektroden wirksam. Man erhält die Linien der in ihnen enthaltenen Metalle; Spuren von Luft an den Elektroden geben das Cyanspectrum; wurden die Kohlen aus Anilin gewonnen, so erhielt man Spuren der Bande 3883.

Man sollte also, wenn es sich um Verunreinigungen handelt, den Sitz derselben in den Elektroden suchen.

Dementgegen werden aber die Elektroden nicht verbraucht, sondern sie wachsen, ja sie lassen sich auf Metall aus der zu prüfenden Flüssigkeit niederschlagen und die sonst stets auftretenden, als Verunreinigung des Kohlespectrums niemals fehlenden Ca-Linien *H* und *K* sind trotz der Intensität des Spectrums verschwunden.

Nimmt man also die Existenz von Verunreinigungen an, so muss man dem Sauerstoff und Kohlenoxyd eine Ausnahmestellung einräumen.

§ 2. Elektrische Entladungen in Flüssigkeiten.

Abgesehen vom Bogenlichte kann man noch vier verschiedene Formen elektrischer Entladungen in Flüssigkeiten hervorrufen: 1. Glimmentladung (Wehneltunterbrecher, Starkströme), 2. Büschelentladung, 3. nicht condensirte Funken, 4. condensirte Funken.

Alle diese Arten der Entladung sind schon mannigfach beobachtet und die elektrischen Bedingungen ihrer Erzeugung mehr oder weniger eingehend verfolgt werden.[1]) Genauere Untersuchungen über die auftretenden Spectren haben jedoch

1) Vgl. H. Kayser, l. c. 1. p. 226—229, § 228—230; G. Wiedemann, Elektricität, 3. Aufl. 4. p. 799—817. 1885.

nur Wilsing[1]), und in neuester Zeit Hale[2]) und Lockyer[3]) angestellt. Die Arbeiten der letztgenannten wurden mir erst bekannt, nachdem der grösste Teil der vorliegenden Versuche beendigt war.

Wilsing fand bei kleiner Funkenstrecke und starken, condensirten Entladungen mit verschiedenen Metallelektroden in Wasser starke continuirliche Spectra, helle und dunkle Linien, Verbreiterungen und beträchtliche, wechselnde Verschiebungen.

Hale und Lockyer wiederholten gleichzeitig die Versuche Wilsing's. Hale fand in Wasser unter Benutzung von Wechselstrom, Stahlelektroden und äusserer Funkenstrecke Umkehrungen von Teilen des Eisenspectrums, eine Erscheinung, die sich unter gewissen Bedingungen, namentlich in Salzlösungen, bis zur Umkehr des ganzen Spectrums steigerte. Ausserdem zeigten sich Verschiebungen und relative Intensitätsänderungen in einzelnen Gruppen. Mit Wehneltunterbrecher oder Inductionsapparaten blieben die Umkehrungen aus. Lockyer verwendete einen grossen Ruhmkorff'schen Apparat und erhielt Spectren mit hellen und selbstumgekehrten Linien. Ausserdem findet auch er Verbreiterungen und Verschiebungen der hellen Linien gegen die hellen. Er prüft die Spectren von Fe, Zn, Mg, Cu, Pb, Ag und teilt die beobachteten Linien in drei Klassen: 1. verbreiterte helle Linien, 2. verbreiterte helle Linien mit centraler Absorptionslinie, 3. verbreiterte helle Linien mit unsymmetrischer Absorption (Maximum der Emission nach Rot hin). Er zeigt, dass in einzelnen Fällen der eine helle Rand der selbstumgekehrten Linie schwächer sein oder ganz ausbleiben kann und fasst demnach die Verschiebungen als nur scheinbare auf. Man beobachtet eben nur den einen hellen Rand. Entsprechend wird die Verschiebung der dunklen Linien als unsymmetrische Emission bez. Absorption gedeutet.

Umkehrungen zeigen nur Fe, Zn, Mg. Endlich findet

---

1) H. Kayser, l. c. 1. p. 228.

2) G. E. Hale, Astrophys. Journ. 15. p. 132—135. 1902.

3) S. N. Lockyer, Astrophys. Journ. 15. p. 190—198. 1902; Proc. Roy. Soc. 70. p. 31—37. 1902.

auch Lockyer erhebliche relative Intensitätsunterschiede zwischen dem Luftfunken und dem Flüssigkeitsfunken.

Zur Erzeugung des Funkens bediente ich mich anfangs eines Inductoriums von 30 cm Schlagweite, in dessen secundären Stromkreis verschiedene Capacitäten eingeschaltet werden konnten.

In der letzten Zeit stand mir ein grosser, von Klingelfues gebauter Apparat zur Verfügung, der Funken von 1 m Länge liefert und vorzüglich arbeitet. Als Stromquelle diente eine Accumulatorenbatterie; der Arbeitsstrom betrug bis zu 25 Amp. Ein Foucault'scher Unterbrecher unterbrach den primären Strom, während der secundäre durch Capacität auf Funken von 7—8 mm in Luft, 1 mm in Wasser condensirt werden konnte. Vor der eigentlichen Funkenstrecke und in Serie mit ihr geschaltet befand sich eine regulirbare Luft-Funkenstrecke.

Als Elektroden dienten Stäbe von 1—3 mm Dicke aus Eisen, Platin, Aluminium, Kupfer, Kohle oder Graphit. Dieselben wurden in mit Quecksilber gefüllte Glasröhren eingekittet entweder so, dass ihre Enden 5—6 cm hervorragten, oder so, dass sie bis zur Spitze von Glas eingehüllt waren. In diesem Falle wurde die Spitze der Elektrode abgeschliffen. Die Enden der Elektroden waren entweder spitz oder mit einer Platte versehen.

Der Funke bez. die Entladungen wurden in folgenden Flüssigkeiten hergestellt: destillirtes Wasser, verschiedene wässerige Salzlösungen (NaCl, KCl, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $CuSO_4$), Ammoniak, Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Lösungen von Schwefel oder Jod in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Anilin, Glycerin, Chloroform, Terpentinöl, Petroleum und Mischungen von verschiedenen dieser Stoffe.

Versuche mit eingeschalteter Selbstinduction wurden nicht angestellt.

In Alkohol, Ammoniak, Aether, Glycerin, Wasser und sehr verdünnten Salzlösungen treten ohne eingeschaltete Capacität Büschelentladungen auf. Wie schon Riess u. a. gefunden haben, ist es dazu notwendig, die Elektroden bis zur Spitze zu isoliren. Ich verwendete daher meist Platindrähte, die in Glas eingeschmolzen und abgeschliffen waren. Je frischer die Oberfläche war, um so besser traten die Bündel auf.

Verwendet man zwei auf diese Weise präparirte Elektroden, so erhält man an beiden Polen Büschel; stellt man dagegen einer Glaselektrode eine Spitze oder Platte gegenüber, so erhält man nur an der eingehüllten Elektrode ein Büschel, die nicht bekleidete Elektrode zeigt ein schwaches Glimmlicht. Das Büschel ist intensiver am positiven Pol; man erhält es jedoch in beiden Stromrichtungen; es ist fast unabhängig von der Entfernung der Elektroden.

In stärkeren Salzlösungen, sowie in Terpentinöl, Petroleum, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Anilin erhielt ich keine Büschel.

Vorschalten einer Funkenstrecke erhöht die Lichtstärke, ist jedoch nicht notwendig.

Fügt man eine Capacität ein, so wird das Büschel sogleich zerstört.

Nähert man die Elektroden bis auf etwa 1 mm, so ändert sich plötzlich der Charakter der Erscheinung; es tritt eine Funkenentladung ein, die sich schon durch ihr intensiveres Licht bemerkbar macht und mit lebhaftem Geräusche einsetzt. Ist der Funke einmal übergesprungen, so kann man die Funkenstrecke bis auf mehrere Millimeter vergrössern; setzt er dagegen aus, so muss man wieder bis auf 1 mm heruntergehen. Die Erscheinung ist offenbar dieselbe wie in Luft, ob dieselbe Empfindlichkeit gegen Bestrahlung vorhanden ist, habe ich nicht geprüft.

Nimmt man zwei bis zur Spitze mit Glas überzogene Elektroden, so ist die Entladung lebhafter, doch ist dies Verfahren nicht zweckmässig, da die Elektroden auseinander geschleudert und bald zertrümmert werden. Schaltet man eine Funkenstrecke vor, so erhält man regelmässigere und grössere Funken; jedoch ist auch in diesem Falle Hülfsfunkenstrecke nicht notwendig zur Einleitung der Entladung.

Wird endlich der secundäre Stromkreis mit einer Capacität verbunden, so verkleinert sich die Funkenstrecke auf 1 bis 0,5 mm, die Lichtintensität wächst und der ganze Vorgang geht mit explosionsartiger Heftigkeit vor sich. Bei Benutzung des grossen Inductoriums wurden spitze Drähte von mehr als 1 mm Dicke an den Enden um 180° vom Funken weggebogen, mit Glas ganz eingehüllte Elektroden sofort zer-

trümmert. Es gelang mir nicht, Kohle- oder Graphitelektroden von hinreichender Stärke herzustellen. Aus dicken Dochtkohlen wurde der Docht herausgesprengt, Lampenkohlen zersprangen in Stücke und Graphitelektroden zerbröckeln.

Alle diese mechanischen Wirkungen zeigen ebenso wie der scharfe Knall bei jeder Entladung, dass in der That hohe Drucke im Funken auftreten, womit indes keineswegs gesagt sein soll, dass dieselben allein zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen ausreichten.

Bei condensirten Entladungen ist die Hülfsfunkenstrecke von wesentlicher Bedeutung. Man erhält ohne sie nur schwer regelmässige Funken; und diese sind bedeutend kleiner. Es lässt sich in jedem Falle für gegebene Stromstärke und Funkenlänge eine günstigste Capacität und Hülfsfunkenstrecke finden.

Die Entladungen wurden in einem Glasgefäss mit Quarzfenster hervorgerufen.

Die benutzten Flüssigkeiten wurden bei jeder Art der Entladung zersetzt. Während der Büschelentladung sieht man in den Flüssigkeiten, in denen man Büschel erzeugen kann, zahlreiche kleine Gasblasen, die in der Richtung der Büschel weggeschleudert werden; ob sie elektrolytischen oder anderen Ursprunges sind, lasse ich dahingestellt.

Setzt die Funkenentladung ein, oder benutzt man gar condensirte Entladungen, so wird die Gasentwickelung äusserst lebhaft. Die chemische Natur der Zersetzungsproducte habe ich nicht untersucht.

Alle Flüssigkeiten werden auf die Dauer getrübt. Verhältnismässig lange durchsichtig bleiben: Wasser, Salzlösungen, Ammoniak, Glycerin; Aether und Alkohol nehmen eine Zwischenstellung ein, während Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Petroleum, Terpentinöl und Chloroform unter Abscheidung von Kohle in wenigen Augenblicken undurchsichtig werden. Der ganze Vorgang gleicht dem schon beim Bogen beschriebenen.

Nur bei dem condensirten Funken konnte ich Spectralaufnahmen machen. Die Spectren der Büschel sind zu lichtschwach. Zur Zeit, wo ich mit dem nicht condensirten Funken arbeitete, stand mir nur ein 30 cm-Inductorium zur Verfügung,

sodass eine Aufnahme mehrstündige Exposition erforderte. Gegenwärtig dürften sich jedoch die Photographien bei der grösseren Lichtstärke des Gitters und mit dem grossen Inductorium unschwer herstellen lassen.

In allen Flüssigkeiten, in denen sich überhaupt eine Büschelentladung hervorrufen lässt, zeigt dieselbe ein schwaches continuirliches Spectrum und daneben Linien oder Banden, die von der Flüssigkeit selbst herrühren. Metalllinien, die ihren Ursprung dem Metall der Elektroden verdankten, fehlen gänzlich, soweit sich dies nach dem dem Auge sichtbaren Spectrum beurteilen lässt. So ist es gleichgültig, welches Metall man als Elektrode verwendet.

Anders dagegen steht es mit den umgebenden Flüssigkeiten.

In destillirtem oder Wasserleitungswasser erhält man die Natriumlinien (*D*) und die Wasserstofflinien auf schwachem continuirlichem Grunde. Linien des Sauerstoffs konnte ich nicht finden.

Fügt man dem Wasser Spuren von Salzlösungen zu, so bemerkt man keine Aenderung am Spectrum des Büschels. Dieses wird jedoch schwächer. Fügt man mehr Salz hinzu, so verschwindet es gänzlich und es bleibt nur eine äusserst schwache Glimmentladung übrig, die in verschiedenen Salzlösungen verschieden gefärbt ist und die stärksten Linien des Metalles zeigt. Einzelheiten waren wegen der Lichtschwäche nicht festzustellen.

In Alkohol erhält man neben den Natriumlinien (*D*) und den Wasserstofflinien sehr schön das Swan'sche Spectrum (Nr. 4 nach unserer Einteilung), dazu die Bande 4315 aus dem Spectrum 6. Ob die übrigen Banden dieses Spectrums vorhanden sind, muss ich aus Mangel an Photographien vorläufig unentschieden lassen.

In Aether bekommt man dasselbe Spectrum; ebenso in Lösungen von Jod oder Brom in Aether.

Ebenso erhält man das bezeichnete Spectrum in Glycerin. Hier kommen noch eine Anzahl Linien hinzu, von denen die stärksten dem Sauerstoff angehören.

In Ammoniak zeigen sich die Natriumlinien, die Wasser-

stofflinien und Ammoniakbanden. Bei Zusatz von viel Alkohol kommen dazu die Banden des erwähnten Spectrums (4 u. 6), sowie Spuren der Cyanbanden. Die letzte Beobachtung ist jedoch unsicher.

In allen genannten Fällen findet man einen wesentlichen Unterschied gegen das Verhalten des Bogens. Bei diesem sind die Elektroden für das Spectrum maassgebend, bei der Büschelentladung die Flüssigkeit. Auch zeigt sich eine gewisse Passivität der Metalle, ausser den D-Linien wurden keine Metalllinien im Büschelspectrum gesehen. Dies kann zum Teil durch die Lichtschwäche derselben veranlasst sein, vielleicht jedoch auch darin seinen Grund haben, dass die Anwesenheit von Metalldampf sofort den Charakter der Entladung ändert und das Auftreten von Büscheln ausschliesst. Wenigstens scheint es bisher nicht gelungen zu sein, in Metalldämpfen eine Büschelentladung hervorzubringen.

Sodann zeigt sich wieder einmal die weite Verbreitung des Swanspectrums (Nr. 4), das in den genannten Fällen sehr schön und ausgebildet auftritt. Ueber seinen Ursprung lässt sich jedoch hier nichts schliessen, da in allen Fällen zugleich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zugegen waren.

Besonders bemerkenswert und einer genaueren Prüfung bedürftig erscheint mir sodann das Auftreten der sonst fehlenden Bande 4315 in Kohlenwasserstoffen, das wieder auf die Vermutung führt, ob jene Bande nicht einem Kohlenwasserstoff selbst zuzuschreiben ist.

Geht man von der Büschelentladung über zur nicht condensirten Funkenentladung, so verstärkt sich das continuirliche Spectrum und wird besonders im Violett und Ultraviolett sehr lichtstark. Am ausgesprochensten ist dies der Fall bei Glycerin, Benzol, Anilin, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Terpentinöl und Chloroform. Hier erschwert der continuirliche Grund die Beobachtung von Linien und Banden.

Ein weiterer Unterschied gegen das Büschellicht zeigt sich in Rücksicht auf die Metalle, die nunmehr auch Linien liefern; allein dieselben sind noch relativ schwach, sodass die Wirkung der Flüssigkeit überwiegt. Mit Platinelektroden fand ich im sichtbaren Teil überhaupt keine Linien. Kupfer und Eisen

gaben die stärksten Linien. Dunkle Linien habe ich nicht gefunden.

Als regelmässiger Bestandteil der Spectren trat dagegen in allen kohlenstoffhaltigen Flüssigkeiten das Spectrum 4 (Swan) auf; in Alkohol, Glycerin und Aether ausserdem die Bande 4315. Ob dieselbe auch in den anderen Substanzen erschien, konnte ich nicht entscheiden. Geprüft wurden: Alkohol, Glycerin, Aether, Lösungen von Jod und Brom in Aether, Schwefelkohlenstoff, Lösungen von Schwefel und von Jod in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleum, Anilin, Chloroform, Terpentinöl und Tetrachlorkohlenstoff.

Bei einigen dieser Substanzen, besonders Anilin, Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform sieht man die Banden jedoch nur schwach auf hellem continuirlichen Grunde. Bei einigen war nur die grüne Bande zu sehen. Auch kann nicht geleugnet werden, dass das Aussehen der Banden den Gedanken an eine Verunreinigung nahelegte. Andererseits war es nicht möglich, die grüne Bande gänzlich auszulöschen und zudem war gerade in den hergehörigen Fällen der continuirliche Grund so intensiv, dass man sehr wohl die Contrastwirkung heranziehen kann, um jenen Eindruck zu erklären.

Es tritt somit wieder derselbe Fall ein, wie beim Flüssigkeitskohlebogen. Nimmt man grosse Empfindlichkeit des Funkens an, so kann man sich darauf berufen, dass Verunreinigungen nicht auszuschliessen seien und an der Kohlenoxydtheorie oder einer anderen festhalten. Im entgegengesetzten Fall wird man den entgegengesetzten Schluss ziehen und das Verhalten des Flüssigkeitsfunkens zu Gunsten der älteren Theorie deuten. Ich habe schon beim Bogen ausgeführt, was meines Erachtens von der Tragweite beider Schlüsse zu halten ist und kann für den Funken nur dasselbe wiederholen.

Der Funke in Ammoniak zeigt endlich dieselben Erscheinungen wie das Büschel, nur ist das continuirliche Spectrum stärker.

Schaltet man in den secundären Stromkreis eine Capacität ein, so erleidet das Spectrum des Funkens eine weitere Aenderung.

Zunächst steigert sich die Intensität des continuirlichen Spectrums. Dasselbe ist bis 2200 sehr lichtstark, am meisten bei Verwendung von Elektroden aus Kohle, Kupfer oder Aluminium.

Verwendet man zwei Kohleelektroden oder selbst eine Elektrode aus Kohle gegen eine solche aus Eisen, so ist es möglich, ein völlig continuirliches Spectrum zu erhalten. Nur im zweiten Falle sieht man Spuren der stärksten Eisenlinien. In Wasser, Alkohol und Salzlösungen war es mir weder mit Kohle noch Graphitelektroden möglich, eine Spur der Kohlebanden oder Cyanbanden zu erhalten.

Es ist indes, wenn auch unwahrscheinlich, so doch nicht ausgeschlossen, dass dies bei Verwendung von Anilin etc. gelingt; ich habe wegen der schnellen Zersetzung dieser Substanzen die Versuche vorläufig in dieser Richtung nicht fortgesetzt.

Gerade so passiv wie gegen den Bogen, verhalten sich die Salzlösungen auch gegen den condensirten Funken.

Das Spectrum des Elektrodenmateriales überwiegt in allen Fällen und auch in starken Salzlösungen erscheinen nur relativ schwache Linien des gelösten Metalles.

Hale hat gefunden, dass starke Salzlösungen die Eigenschaft haben, die hellen Linien des Funkens teilweise oder sämtlich in dunkle zu verwandeln. Es zeigte sich, dass der Funke des von mir benutzten Inductoriums sich anders verhält, als der von Hale angewendete Wechselstrom. In einer 9,5 proc. Lösung von $BaCl_2$, die nach Hale den stärksten umkehrenden Effect giebt, konnte ich überhaupt keine Umkehrung finden.

Nun giebt Hale an, Spectra, die durch Funken von Inductionsapparaten hervorgerufen seien, zeigten ebenso wie diejenigen einiger Entladungen anderen Ursprunges überhaupt keine Umkehrungen. Es gelang mir nicht, diesen Versuch zu wiederholen. Ich finde vielmehr, ebenso wie früher Wilsing, in fast allen mit Hülfe des grossen Inductoriums und Condensation hervorgerufenen Funkenspectren neben hellen auch dunkle Linien. Aus der kurzen Angabe von Hale ist nicht sicher zu entnehmen, ob in den l. c. genannten Fällen mit oder ohne Condensator gearbeitet wurde. Ich möchte das letztere annehmen und entsprechend dem beim nicht conden-

sirten Funken ausgeführten schliessen, dass die Einschaltung einer Capacität zur Erzeugung der dunklen Linien notwendig sei. Möglicherweise ist es jedoch auch wesentlich, dass Hale als Primärstrom stets Wechselstrom verwandte. Mir stand solcher nicht zur Verfügung. Es muss noch hinzugefügt werden, dass ich mit meiner Anordnung (mit Condensator) im allgemeinen weder alle dunklen noch alle hellen Linien zum Verschwinden bringen konnte.

Von Metallspectren wurden geprüft diejenigen von Eisen, Kupfer, Aluminium in verschiedenen Salzlösungen und Wasser. Neben den Flüssigkeitsfunken wurde unter den schon erwähnten Vorsichtsmaassregeln der Luftfunke zum Vergleich photographirt. Es zeigen sich eine grosse Zahl auffälliger Unterschiede zwischen beiden, wie schon Wilsing beschrieben hat.

Dass die Luftlinien fehlen, braucht kaum erwähnt zu werden.

Allein auch die Metalllinien sind im Flüssigkeitsfunken ihrer Intensität nach völlig verändert. Einige sind bis zum Verschwinden geschwächt, andere verstärkt, wieder andere umgekehrt. Hale und Lockyer haben dies schon beschrieben und einige Beispiele gegeben. Hale nennt die Eisenlinien 3763,95, 3765,69, 3767,39. Lockyer die Linien 4315 und 4337 des Eisens, 4275 und 4587 des Kupfers. Ich werde weiterhin noch mehr solcher Beispiele anführen.

Es ist nun, wie Lockyer bemerkt hat, nicht unmöglich, dass bei einzelnen Linien, die fehlen, gerade das Gleichgewicht von Emission und Absorption stattfindet, und dass die wechselnde Intensität anderer auf die wechselnden Verhältnisse der beiden genannten Grössen zurückzuführen ist, dass somit die genannte Erscheinung nichts Abnormes sei. Indes spricht gegen eine solche Erklärung das ungleiche Verhalten dicht benachbarter Linien, sodass man nach meiner Meinung gezwungen ist, charakteristische Eigentümlichkeiten der betreffenden Linien anzunehmen.

Neben den Intensitätsänderungen zeigen die Linien des Flüssigkeitsfunkens durchgreifende Unterschiede im Charakter. Lockyer unterscheidet drei Gruppen: 1. verbreiterte Linien, 2. verbreiterte Linien mit centraler Absorption, 3. verbreiterte Linien mit nicht symmetrischer Absorption (Maximum der

Emission nach Rot). Er erklärt dann weiter die gesamten beobachteten Aenderungen wie Verschiebungen, einseitige Verbreiterungen etc. aus dem unter 3. bezeichneten, von ihm zuerst studirten Vorgang.

Ich kann jedoch weder seiner Einteilung noch seiner Theorie, wenigstens in deren ganzem Umfange beistimmen.

Zunächst scheint mir nämlich, dass es sich bei Lockyer, wenn ich recht verstehe und nach den von ihm gegebenen Photographien urteile, lediglich um selbst umgekehrte Linien handelt. Es finden sich jedoch zahlreiche Linien, die unzweifelhaft nicht selbst umgekehrt, sondern dunkel auf continuirlichem Grunde sind. Die Photographien Hale's zeigen dies und ich selbst finde ebenfalls eine grosse Zahl von Fällen, von denen unten Beispiele gegeben sind. Die Klasse der dunklen Linien wäre somit der Einteilung Lockyer's hinzuzufügen. Ausserdem finden sich noch einseitig verbreiterte Linien ohne eine Spur von Absorption, und endlich verschobene helle Linien und dunkle Linien. Einzelne von den hellen Linien sind nur wenig unschärfer als die des Luftfunkens, sie stehen auf ganz schwachem continuirlichen Grunde und haben gleichmässige Begrenzung nach beiden Seiten; von Absorption ist nichts zu bemerken; trotzdem zeigen sie — wie alle verschobenen Linien, die ich fand — eine unzweifelhafte Verrückung nach dem roten Ende des Spectrums hin. Ich nenne unter anderen unten angeführten Linien die Gruppe unterhalb 2757 des Eisenspectrums, die um etwa 1,6 A.-E. nach Rot verschoben ist.

Für diese Linien scheint mir daher die Erklärung durch unsymmetrische Verbreiterung bez. Absorption nicht ausreichend, womit jedoch keineswegs bestritten werden soll, dass die Deutung Lockyer's in zahlreichen anderen, sowie in den von ihm gegebenen Fällen zutreffend ist.

Endlich finden sich zwischen verschobenen Linien auch solche, bei denen die von mir bisher benutzte Dispersion keine Verschiebung erkennen lässt.

Bandenspectra wurden nicht beobachtet, nur im Aluminiumfunken sowie im Funkenspectrum des Kupfers traten die Wasserbanden auf; beide Male nicht verschoben, soweit die Dispersion erkennen lässt und beide Male umgekehrt.

Eine Erklärung der im Flüssigkeitsfunken auftretenden Erscheinungen zu versuchen, scheint mir vorläufig, ehe detaillirtere Untersuchungen vorliegen, zwecklos. Soviel nur dürfte sicher sein, einerseits dass die Drucksteigerung und die mit dieser vielleicht zusammenhängenden Verbreiterungen eine wichtige Rolle spielen, dass andererseits beide zur Deutung der Beobachtungen nicht hinreichen.

Ich gebe daher zum Schlusse einige *vorläufig* orientirende Beispiele von Aenderungen in den Spectren von Eisen, Kupfer und Aluminium. Sie umfassen Intensitätsänderungen, Verbreiterungen, Umkehrungen und Verschiebungen. Eine genauere Verfolgung der fruchtbaren Methode Wilsing's erfordert stärkere Auflösung, als hier angewendet wurde. Hale und Lockyer haben weitere Arbeiten in Aussicht gestellt. Jedenfalls bietet sich hier, wie überhaupt bei der Spectralanalyse der Flüssigkeitsentladungen noch ein lohnendes Gebiet für zahlreiche Untersuchungen.

Eisen.[1])

Continuirliches Spectrum von 2750 ab nach Rot; von 2606 bis 2755 sind die Linien scharf und beträchtlich, ca. 2 A.-E., nach Rot verschoben. Von da ab steigende Unschärfe. Die Verschiebung wird geringer; 2832, 2844 concidiren anscheinend, ebenso 2869, 2967, 2970, 2983, 2994. Zahlreiche Insensitätsunterschiede, z. B. 2937, 2941, 2947, 2954. Die Doppellinie 3020,76 und 3021,10 fehlt in Wasser gänzlich, ebenso die Linien bei 3100; 2983, 3002,7 sind verstärkt, nicht verschoben.

2994,6	fehlt,	3079,8	*h*, *u*,
2978,4 2973,3	fehlen,	3077,2	fehlt, obwohl in Luft ebenso intensiv wie 3079,8,
2967,0 2970,2	verstärkt, obschon im Funken in Luft schwächer als 3973,½; *h*, *u*	3083,8	fehlt,
		3091,7	fehlt,
		3092,8	Al fehlt,

1) „fehlt" bedeutet fehlt in Wasser; *u* = unscharf; *s u* = sehr unscharf; *h* = hell auf continuirlichem Grunde; *h M* = mit heller Mitte = selbst umgekehrt; *d* = dunkel auf continuirlichem Grunde = umgekehrt.

3214,2
3222,2
3225,9
3227,9 } *h*, *u* und verschoben,
3231,1
3234,1
3239,1

3247,7 Cu verstärkt; *u*, verschoben nach Rot,

3306,1 } *u*, *h*, verschoben,
3306,5

3440,1
3441,1 } *u*, *h* und verschoben.
3444,0

Von hier ab fehlen zahlreiche Linien, z. B. 3475,76, 3490,72, 3497,99

3554,2 verstärkt, *h*, *u*,

3555,0
3557,0 } fehlen,
3558,7
3565,5

3570,3 } *h*, *u*, verschoben, roter Rand
3581,3 stärker,

3605,6 } *h*, *u*, verschoben, 3606,8
3606,8 stärker als 3605,

3608,99 fehlt,

3621,6 *u*, *h*

3618,9 } *h*? einseitig unscharf (oder
3631,6 *h M*?) verschoben,

3638,5 } verstärkt, *u*, *h*,
3640,5

3647,99 fehlt, obwohl sonst stark,

3649,7 *h*, *u*, schwächer,

3651,6 *h*, *u*, verstärkt,

3669,7 } *s u*, *h* verstärkt,
3677,8

3680,0
3686,1 } fehlen,
3687,8

3705,7 *u*, sehr schwach,

3709,4 *h*, *u*,

3716,6 *d*, verschoben,

3720,1 fehlt,

3722,7 verstärkt, *h*, *u*,

3727,8 *h*, *s u*,

3732,5 *h*, *u*,

3733,5 *d*, stark, verschoben,

3735,0 } *h*, *h*, verschoben geschwächt,
3735,5

3737,3 *h*, *u*, verschoben, am stärksten von der Gruppe von 3732 ab; in Luft ist 3735 stärker,

3743,5 *h*, *u*, verschoben, verstärkt,

3745,95
3748,4 } *h*, *u*, verschoben,
3749,6
3758,4

3763,9 } In diesem Triplet fehlen in Wasser die beiden äusseren
3765,7 } Linien fast ganz. Die mittlere Linie ist verstärkt. In
3767,3 } Luft sind die Randlinien bedeutend stärker; ausserdem ist 3765,7 verschoben;

3815,9 *h*, *u*, verschoben,

3820,6 *d*, verschoben, stärkerer Rand nach Rot. Doch kann dies auch durch die übergelagerte, nicht umgekehrte Linie 3821,3 vorgetäuscht werden,

3824,6
3826,0 } *h*, *u*, verschoben,
3828,0

3834,4
3839,4 } *h*, *u*, verschoben,
3840,6

3841,2 fehlt,

3843,4 *h*, *u*,

3846,96 fehlt,

3850,1 } fehlen,
3850,96

3860,0 *d*, verschoben,

3865,7 *h*, *u*,

3867,3 *h*, *u*,

3872,6 *h*, *u*, verschoben,

3878,8 } *h*, *u*, geschwächt,
3878,1

3886,4 *d*, verschoben,

3887,1 *d*, verschoben,

3888,6 *u*, verschoben, einseitiger Rand?
3895,8 fehlt,
3898,0 verstärkt, *h*, *u*,
3899,8 fehlt,
3903,1 *u*, verstärkt, verschoben,
3906,6 fehlt.

Die Gruppe bei 3917 ist *h*, *u*.

3920,4 fehlt,
3923,0 fehlt,
3928,0 fehlt,
3930,3 fehlt,
3935,9 sehr verstärkt, *h*, *u*,
3950,1 *u*, *h*, verstärkt,
3956,8 fehlt, sonst sehr stark,
3969,3 *h*, *u*, geschwächt,
3997,4 *h*, *u*, verstärkt (so hell wie 4005),
4005,38 *h*, *u*,
4009,8, 4014,6, 4021,9 } verstärkt, schwach *u*,
4030,8, 4033,2, 4034,6 } Mn fehlen,
4045,9, 4063,6, 4071,8 } *h M*, verschoben nach Rot; rote Seite stärker,
4118,6 *h*, *u* verstärkt,
4132,9, 4144 } *h*, *u*,
4154,5, 4154,9 } *h*, *u*,
4181,9 verstärkt, *h*, *u*,
4187,17, 4187,92 } geschwächt, *h*, *u*,
4191,6, 4195,5 } fehlen,
4199,2 *h*, verstärkt,
4198,4 fehlt,
4202,2 geschwächt, *h*, *u*,
4204,1 *h*, *u*, verstärkt,
4210,5 fehlt,
4219,5 verstärkt, *u*, verschoben,
4222,3 fehlt,
4227,6 fehlt,
4233,8 sehr schwach,
4236,1 sehr schwach,
4250,9, 4250,3, 4260,6, 4271,3, 4271,9 } *h*, *u*, verschoben, stärker nach Rot,
4282,6, 4294,3, 4299,4 } schwach *u*, *h*,
4308, 4336 } *u*, *h*, nach Rot verschoben. Rote Seite stärker,
4315,2 schwach *u*, *h*,
4337,1, 4352,9 } *s u*, *h*, sehr schwach,
4383,7, 4404,9, 4415,3 } *h M*, verschoben, rote Seite stärker,
4528,8, 4466,7, 4476,2, 4494,7 } *h*, *u*, verstärkt,
4957,84, 4957,43, 4920,6, 4891, 4871,4 } *h M*, verschoben; rote Seite stärker.

Aluminium.

Sehr intensives, continuirliches Spectrum von 2300 ab. Auf demselben sieht man merkwürdigerweise die beiden Banden des Wasserdampfes bei 2811 und 3089, 3067, 3063. Sie

sind beide umgekehrt und erscheinen als helle Linien auf dunklem Grunde.

2568,1, 2575,2 } *d*, äusserst schwach.

Die Linien bei 2810 fallen in die Wasserbande.

3082,8, 3092,62, 3092,96 } *d*, anscheinend nicht verschoben,

3587,1 *s u*, *h*, schwach,

3944,1, 3961,7 } *d*, *u*, schwach.

Die übrigen Linien fehlen.

Kupfer.

Auch bei Kupfer findet man ein, wenn auch nicht so intensives continuirliches Spectrum wie bei Aluminium, dazu die schon erwähnten Wasserbanden.

Umgekehrt sind ausser den letztgenannten nur die beiden Linien 3244,7 und 3274,1 des Kupfers, die sehr verbreitert und anscheinend nicht versshoben, auf continuirlichem Grunde stehen und so für das Spectrum charakteristisch sind. Daneben giebt es in der Nähe von 2500 noch einige helle, vereinzelte Linien, denen im Spectrum des Luftfunkens nichts entspricht.

Im Ultraviolett sind die Kupferlinien bedeutend lichtstärker als im Luftfunken.[1])

2369,97 schwach *u*,
2400,2 schwach *u*,
2408,6 nach Rot verbreitert.

Von hier ab bis 281 sind alle Linien einseitig nach Rot verbreitert, anscheinend ohne Verschiebung. Sie sind bedeutend gegen den Luftfunken verstärkt. Es folgen die beiden Hauptlinien 3244,7 u. 3274,1.

3308,1 *u*, *h*, schwach,

3602,1, 3599,2 } *s u*, schwach, *h*,

4275,4 *h*, *u*, einseitig nach Rot verbreitert,

4587,2 *s u*, *h*,

4651,3, 4674,98 } *u*, *h*, nach Violett scharf. (*h M*?)

4704,8 sehr schwach,

5105,8, 5153,4, 5218,5 } *h*, *u*, verstärkt,

5292,8 *u*, nach Rot verstärkt, ebenso stark wie 5153.

Bonn, Physikal. Institut.

1) Vgl. hierzu J. M. Eder u. E. Valenta, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien Sep. 1896; J. M. Eder, l. c. Sep. p. 1—25. 1893; G. A. Hemsalech, Spectres d'étincelles p. 102. Paris 1901.

(Eingegangen 31. Juli 1902.)

3. *Ueber die Bildung des Ozons bei der Spitzenentladung in Sauerstoff;* von *E. Warburg.*

(Aus den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 712—721. 1900.)

§ 1. Die elektrische Entladung ruft in einem abgeschlossenen Sauerstoffvolumen Ozonisirung hervor, welche bei einem gewissen, von den Versuchsbedingungen abhängigen Betrage stehen bleibt. Es muss also zu der ozonbildenden Wirkung der Entladung eine ozonzerstörende Wirkung hinzutreten, welche bei einem gewissen Ozongehalt jener das Gleichgewicht hält. Da nun die spontane Desozonisirung, d. h. der Rückgang des Ozongehaltes in dem sich selbst überlassenen Gasgemisch, für die Dauer der bis zur Sättigung fortgesetzten Ozonisirung verschwindend klein gemacht werden kann, so muss jene ozonzerstörende Wirkung der elektrischen Entladung selbst zugeschrieben werden, welche also auf den Sauerstoff im Gemisch ozonisirend, auf das Ozon desozonisirend wirkt.[1]) Es fragt sich, ob man beide Wirkungen durch den Versuch gesondert bestimmen kann. Das ist möglich, wenn man nicht nur den Grenzwert des Ozongehaltes, sondern auch die Geschwindigkeit seines Anwachsens in Betracht zieht.

§ 2. Seien in dem Gasgemisch n_1 Grammmolecüle Ozon, n_2 Sauerstoff vorhanden. Wir nehmen an: 1. dass die Zusammensetzung des Gemisches überall die gleiche sei — eine Bedingung, welche zwar nie genau, aber bei der Spitzenentladung in kleinen Gefässen infolge des elektrischen Windes vielleicht angenähert erfüllt ist —, 2. dass die Zahl der in der Secunde durch die Entladung gebildeten Ozonmolecüle der Zahl der im Cubikcentimeter enthaltenen Sauerstoffmolecüle, und die Zahl der in der Secunde durch die Entladung und

1) Vgl. auch C. Engler, Historisch-kritische Studien über das Ozon. Aus Leopoldina, Heft XV, Halle 1879.

durch spontane Desozonisirung[1]) zerstörten Ozonmolecüle der Zahl der im Cubikcentimeter vorhandenen Ozonmolecüle proportional ist, d. h.

$$(1) \qquad dn_1 = b \cdot \frac{n_2}{v} \cdot dt - (a + a') \cdot \frac{n_1}{v} dt,$$

wo v das Volumen des Gemisches bedeutet, b, a, a' Constanten sind und a auf die ozonzerstörende Wirkung des Stromes, a' auf die spontane Desozonisirung sich bezieht.

Nach der Constitution des Ozons, wenn n die Zahl der Sauerstoffmolecüle beim Ozongehalt 0:

$$(2) \qquad 2n = 3n_1 + 2n_2.$$

Also, wenn

$$(3) \qquad \frac{b}{v} = \beta, \quad \frac{a}{v} = \alpha, \quad \frac{a'}{v} = \alpha',$$

$$(4) \qquad dn_1 = -\left(\alpha + \alpha' + \frac{3\beta}{2}\right) \cdot n_1 dt + \beta . n dt,$$

oder endlich, wenn

$$(5) \qquad \frac{2(\alpha' + \alpha) + 3\beta}{2} = \frac{1}{\theta},$$

$$(6) \qquad \frac{n_1}{n} = \varepsilon,$$

$$(7) \qquad d\varepsilon = -\frac{\varepsilon}{\theta} dt + \beta . dt.$$

Daraus

$$(8) \qquad \varepsilon = \varepsilon_\infty \left(1 - e^{-\frac{t}{\theta}}\right) + \varepsilon_0 . e^{-\frac{t}{\theta}},$$

wenn ε_0 und ε_∞ bez. den Anfangs- und Endwert von ε bedeuten. Beginnt man mit reinem Sauerstoff, so ist $\varepsilon_0 = 0$.

Man bestimmt experimentell zusammengehörige Werte von t und ε, sowie ε_∞ und findet dann

$$(9) \qquad \begin{cases} \theta = \dfrac{t . \log e}{-\log \delta}, \\ \text{wo} \\ \delta = \dfrac{\varepsilon_\infty - \varepsilon}{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}. \end{cases}$$

1) Die Annahme, welche in Bezug auf die spontane Desozonisirung hier gemacht wird, ist berechtigt, da in den benutzten Apparaten die mit n_1^2 proportionale spontane Desozonisirung durch innere Ursachen gegen die mit n_1 proportionale spontane Desozonisirung durch äussere Ursachen völlig zurücktritt (vgl. E. Warburg, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 1126. 1901).

Endlich aus (5) und (7)

$$(10) \qquad \beta = \frac{\varepsilon_\infty}{\theta}, \qquad \alpha + \alpha' = \frac{1 - \frac{1}{2}\varepsilon_\infty}{\theta}.$$

Ein Gemisch enthalte v_1 cbcm Ozon, v_2 cbcm Sauerstoff oder

$$\omega = 100 \cdot \frac{v_1}{v_1 + v_2}$$

Volumprocente Ozon. Es ist

$$(11) \qquad \omega = 100 \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \frac{1}{2}\varepsilon}.$$

§ 3. Fig. 1 zeigt einen der benutzten Apparate in gebrauchsfertigem Zustand.[1]) Das Ozonisirungsgefäss *O* ist mit dem Hülfsgefäss *H* durch das capillare Messrohr *A B C* verbunden. Vor der Füllung sind bei *o* und *h* dreimal rechtwinklig umgebogene Biegröhren angesetzt; die Capillare ist bei *b* offen. Nachdem der Apparat sehr sorgfältig mit starken Säuren, Wasser, Alkohol und Aether gereinigt ist, bringt man die Gefässe *O* und *H* in einem Luftbade auf 250—300° und lässt aus dem mit chlorsaurem Kali beschickten Entwickelungskolben einen über Natronkalk und Phosphorpentoxyd geleiteten Sauerstoffstrom in das mit *o* verbundene Biegrohr eintreten. Das Gas entweicht teils aus dem mit *h* verbundenen Biegrohr, teils bei *b* unter Schwefelsäure. Nach einer Stunde lässt man den Apparat sich abkühlen, unterhält den Gasstrom noch eine halbe Stunde und schmilzt alsdann erst bei *o*, dann bei *h* ab. Demnächst bringt man die Gefässe *O* und *H* in ein Bad von passender Temperatur, sodass die Schwefelsäure in dem U-förmigen verticalen Messrohr eine schickliche Höhe erreicht, notirt den Druck und die Temperatur des Gases

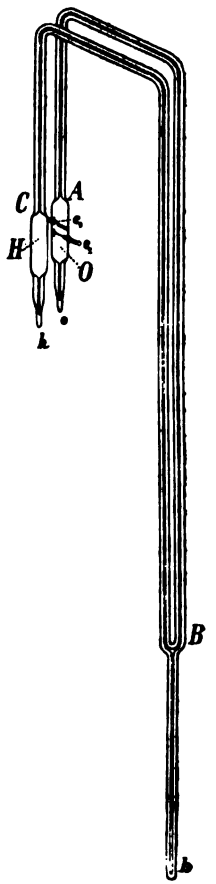


Fig. 1.
1/4 nat. Gr.

1) Die hier gebrauchte Differentialmethode liegt auch einem Demonstrationsapparat von v. Babo zu Grunde (Differentialozonometer, Ann. d. Chemie u. Pharmacie, Suppl. 3. p. 283. 1863).

und schmilzt bei b zu. Endlich befestigt man hinter dem Messrohr eine in Doppelmillimeter geteilte Scale und bringt die Gefässe O und H in ein Bad von der gewünschten Temperatur.

Wenn nach teilweiser Ozonisirung des Gases in O die Gefässe die Badtemperatur wieder angenommen haben, ist die Schwefelsäure in dem O zugekehrten Schenkel des Messrohres um y Doppelmillimeter gestiegen. Aus y findet man ε bez. den Ozongehalt ω [Gleichung (11)] nach der Formel:

$$(12) \qquad \begin{cases} \varepsilon = q \cdot y, \\ q = \frac{3}{8}\left(\frac{\gamma}{V_0} + \frac{\gamma}{V_0'} + \frac{2}{p_0} \cdot \frac{\sigma_1}{\sigma}\right). \end{cases}$$

Hier bedeutet p_0 den mit der Temperatur veränderlichen Druck des Gases vor der Ozonisirung in Centimeter Quecksilber; γ das Volumen der Capillare pro Centimeter; V_0, V_0' die Volumina der Gefässe O, H; σ_1 und σ die specifischen Gewichte bez. der Schwefelsäure und des Quecksilbers.

§ 4. Das Verfahren bei den Versuchen war das folgende. Nachdem die Einstellung des Meniscus in der Messröhre constant geworden ist, wird eine gewisse Zeit t_1 hindurch der Sauerstoff in O ozonisirt. Nach Unterbrechung des Stromes steht wegen der Stromwärme der Meniscus in dem O zugekehrten Teil der Messröhre tiefer als vor der Ozonisirung, steigt aber alsbald und steht nach dem durch Rühren beförderten Ausgleich der Temperatur um y_1 Doppelmillimeter höher als vor der Ozonisirung. So fortfahrend beobachtet man nach t_2 Secunden dauernder Ozonisirung eine Verschiebung y_2 im Messrohr etc. Man erhält so eine Reihe zusammengehöriger Werte von t und y, nämlich t_1, y_1; $t_1 + t_2$, $y_1 + y_2$ etc., welche zur Prüfung der Gleichung (8) oder zur Berechnung von θ nach (9) benutzt werden können, wobei $\varepsilon_0 = 0$ zu setzen ist. Aus dem Grenzwert von y, y_∞, findet man ε_∞ nach (12) und endlich aus (10) β sowie $\alpha + \alpha'$. α' wird durch besonderen Versuch bestimmt.

§ 5. Es ist hierbei angenommen, dass die spontane Desozonisirung während des Ausgleiches der Temperatur nach jeder partiellen Ozonisirung vernachlässigt werden kann. Ist

das nicht der Fall, so verfährt man folgendermaassen. Aus (8) ergiebt sich mit $\varepsilon_0 = 0$

$$\theta = \frac{y_\infty - y}{\frac{dy}{dt}}. \tag{13}$$

Sei durch die Ozonisirung im Intervall t_n, y von y^{n-1} auf y^n gestiegen, während des Ausgleiches der Temperatur finde spontane Desozonisirung entsprechend Δy statt. Man setzt alsdann in (13)

$$y = \frac{y^{n-1} + y^n}{2} \qquad \frac{dy}{dt} = \frac{y^n - y^{n-1} + \Delta y}{t_n}$$

und erhält so wiederum eine Reihe von Werten für θ.

§ 6. Nach Beendigung einer Versuchsreihe setzt man die Gefässe O und H einige Zeit lang im Oelbade einer Temperatur von 200° aus, wodurch das Ozon zerstört und der Apparat zu einer neuen Versuchsreihe bereit gemacht wird. Dabei blieb nach der ersten Ozonisirung eine dauernde Volumenverminderung, entsprechend 1—2 Doppelmillimeter, übrig, was wohl von einer kleinen Menge im Apparat zurückgebliebener oxydabler Substanz herrührt. Die folgenden Ozonisirungen liessen nach erfolgter Desozonisirung das Volumen ungeändert.

§ 7. Für den in Fig. 1 dargestellten Apparat ist $V_0 = 1{,}27$ cbcm, $V_0' = 1{,}14$, $\gamma = 0{,}00124$, $p_0 = 72{,}8$ bei 16°, q daher bei dieser Temperatur 0,00231. Die eine Elektrode e_1, die Spitzenelektrode, ist ein 0,05 mm dicker, die andere e_2, die Erdelektrode, ein 0,5 mm dicker, zur Vergrösserung der Oberfläche U-förmig umgebogener Platindraht. e_1 wurde mit der negativen Elektrode einer durch einen Elektromotor betriebenen Elektrisirmaschine verbunden, e_2 über ein Galvanometer zur Erde abgeleitet. Im Dunklen zeigten sich alsdann an dem dünnen Draht schwache Lichtpünktchen, während an dem dicken Draht kein Licht bemerkt wurde. Diese Entladungsform fällt also unter die früher von mir untersuchte und charakterisirte Spitzenentladung.[1]) Nur die negative Spitzenentladung war mit diesem Apparat erhältlich; wurde e_2 zur Anode gemacht, so trat stets Funkenentladung ein. Alle Versuche mit demselben Apparat wurden bei derselben, durch einen Spitzen-

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 2. p. 295. 1900.

nebenschluss regulirten Stromstärke angestellt. Das an einem Elektrometer abgelesene Spitzenpotential ging mit zunehmender Ozonisirung etwas in die Höhe, was früheren Erfahrungen entspricht.[1])

§ 8. Die spontane Desozonisirung wurde an diesem Apparat nach Beendigung der Versuche 135 Stunden lang bei 17—19° verfolgt. Es ergab sich, indem t in Stunden ausgedrückt ist:

t	0	0,57	6,33	26,5	41,2	72,3	98,4	113,0	135,3
y	15	14,8	14,2	12,3	11,2	9,2	7,7	6,6	5,7
$y^{\text{ber.}}$	—	14,9	14,3	12,5	11,2	9,0	7,5	6,8	5,8

Aus (4) ergiebt sich für diesen Fall, indem

$$\alpha = \beta = 0, \quad y = y_0 \cdot e^{-\alpha' t}.$$

Die Werte der letzten Zeile wurden mit $\alpha' = 0{,}007\,03 \frac{1}{\text{Stunde}} = 0{,}000\,117 \frac{1}{\text{Minute}}$, $y_0 = 15$ berechnet und stimmen einigermaassen mit den beobachteten Werten überein.

§ 9. Ich verzeichne hierunter zunächst die Mittelwerte von drei nach § 4 angestellten Versuchsreihen bei 17°. Die Gefässe O und H befanden sich in einem Petroleumbade. Der Ausgleich der Temperatur nahm höchstens 4 Min. in Anspruch, für welche Zeit die spontane Desozonisirung nach § 8 gänzlich zu vernachlässigen ist. Indem die Stromstärke auf 25 Mikroamp. gehalten wurde, stieg das Spitzenpotential mit zunehmendem Ozongehalt von 7400 auf 8100 Volt. Die Zeit t ist von jetzt an immer in Minuten angegeben.

t	0,5	1	2	4	8	16
y	4,53	7,2	10,9	13,7	14,8	15,1
θ	1,40	1,54	1,56	1,70	—	—
$y^{\text{ber.}}$	4,18	7,22	10,98	13,98	15,0	15,1

Nach der dritten Zeile wächst θ mit wachsendem Ozongehalt; d. h. dass mit wachsendem Ozongehalt die Geschwindigkeit der Ozonbildung langsamer abnimmt, als der Ansatz (1) verlangt. Dieses Verhalten hat sich beinahe in allen Fällen gezeigt und rührt wohl davon her dass die Annahme 1 des

1) l. c. p. 313.

§ 2, nach welcher die Zusammensetzung des Gasgemisches gleichförmig ist, nicht genau genug zutrifft. Gleichwohl lässt sich mit dem Mittelwert von $\theta = 1{,}55$ die Beobachtungsreihe nach (8) leidlich darstellen, wie aus der vierten Zeile hervorgeht. Ich lege daher diesen Wert von θ der weiteren Berechnung zu Grunde und finde $\varepsilon_\infty = 0{,}00230 \,.\, 15{,}1 = 0{,}0347$; $\beta = 0{,}0223 \cdot \frac{1}{\text{Minute}}$; $\alpha + \alpha' = 0{,}612 \cdot \frac{1}{\text{Minute}}$.

Nach § 8 ist hier α' gegen α gänzlich zu vernachlässigen. Infolge der aus § 2 sich ergebenden Bedeutung der Grössen β und α lässt sich das Ergebnis so aussprechen, dass bei 17° durch die Einwirkung der Spitzenentladung von der benutzten Stärke in der Minute 2,2 Proc. der im Apparat vorhandenen Sauerstoffmolecüle in ebenso viele Ozonmolecüle verwandelt, gleichzeitig aber 61 Proc. der vorhandenen Ozonmolecüle desozonisirt werden.

§ 10. Derartige Versuche wurden nun bei verschiedenen Temperaturen zwischen $-71°$ und $+93°$ angestellt.

Bei den höheren Temperaturen befanden sich die Gefässe O und H in einem Oelbade. Nur bei $+93°$ musste nach § 5 gerechnet werden, da die spontane Desozonisirung hier während des Ausgleiches der Temperatur nicht ganz zu vernachlässigen war. α' war gleich 0,0067, auch hier gänzlich verschwindend gegen α. Während der Stromdauer kommt also die spontane Desozonisirung gegen die desozonisirende Wirkung des Stromes auch hier nicht in Betracht.

Bei 0° und $-71°$ befanden sich die Gefässe in einem Aetherbade. Bei 0° war bei einem Ozongehalt $\omega = 4{,}19$ der Grenzwert der Ozonisirung noch nicht ganz erreicht. Als aber versucht wurde, die Ozonisirung fortzusetzen, ging die Spitzenentladung in die Funkenentladung über, was sofort einen Rückgang des Ozongehaltes zur Folge hatte.[1]) ε_∞ ist also hier ein wenig unterschätzt.

Bei $-71°$ endlich, einer Temperatur, welche in bekannter Weise durch Kohlensäureschnee und Aether hervorgebracht wurde, hatte nach 4 Min. Ozonisirung der Ozongehalt ω den Wert 4,6 erreicht. Alsdann ging die Spitzenentladung in die Funkenentladung über, und es war, wie aus vielen Versuchen

1) Th. Andrews u. P. G. Tait, Phil. Trans. (1) 150. p. 117. 1860.

hervorging, nicht möglich, die Spitzenentladung zu erhalten. Es blieb nichts übrig, als in Gleichung (8) θ und ε_∞ als Unbekannte anzusehen, was bei der im § 9 dargelegten mangelhaften Uebereinstimmung der Formel mit der Beobachtung nur zu einer Schätzung führen kann.

Um die Ergebnisse für die verschiedenen Temperaturen möglichst vergleichbar zu machen, wurde θ überall aus den drei ersten Beobachtungen abgeleitet.

Die folgende Tabelle enthält die bei den verschiedenen Temperaturen gefundenen Werte von θ, ω_∞, β, α.

Temperatur	ω_∞	θ	β	α
+93°	1,23	0,690	0,0177	1,420
50	2,22	1,03	0,0214	0,939
17	3,53	1,54	0,0225	0,616
0	4,19	1,87	0,0219	0,503
−71	5,74	2,41	0,0232	0,380

In Fig. 2 ist der Verlauf von β, α, ω_∞ als Function der Temperatur graphisch dargestellt.

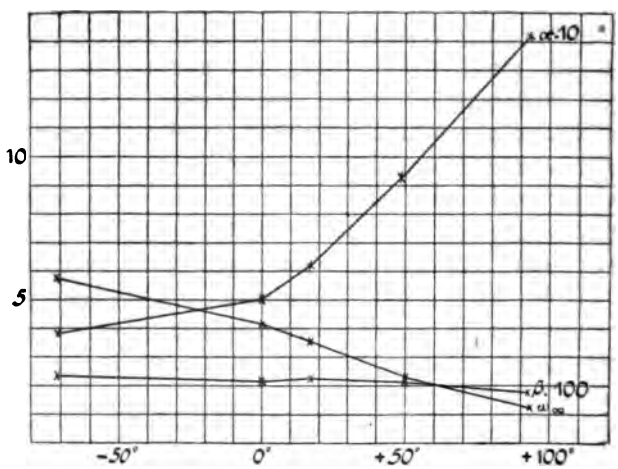


Fig. 2.

Es sei noch daran erinnert, dass infolge der Versuchsanordnung bei den verschiedenen Temperaturen die Dichtigkeit des Gases ungeändert blieb.

Die Tabelle zeigt zunächst in der zweiten Columne die bekannte Thatsache, dass der zu erreichende maximale Ozongehalt mit steigender Temperatur abnimmt, ferner aber in den folgenden Columnen die Ursache hiervon. Es ist nämlich β mit der Temperatur nur wenig veränderlich, während α von 0^0 bis $+93^0$ beinahe auf den dreifachen Wert steigt. Nun ergiebt sich aus (10), indem $\alpha' = 0$ gesetzt wird,

$$\varepsilon_\infty = \frac{2\beta}{2\alpha + 3\beta}.$$

Mit steigender Temperatur nimmt also die maximale durch die Entladung zu erzielende Ozonisirung ε_∞ der Hauptsache nach nicht deshalb ab, weil die ozonbildende Wirkung des Stromes ab-, sondern weil die ozonzerstörende Wirkung des Stromes zunimmt.

§ 11. Fig. 3 zeigt das Ozonisirungsgefäss des zweiten von mir benutzten Differentialozonometers. e_1 ist die Spitzenelektrode aus 0,05 mm dickem Platindraht, e_2 die Erdelektrode, ein halbcylindrisches, an den Rändern umgebogenes Platinblech. Es war $V_0 = V_0' = 7{,}5$ cbcm, $q = 0{,}00168$ bei $11{,}8^0$. In diesem Gefäss war sowohl die negative wie die positive Spitzenentladung erhältlich; in beiden Fällen erschienen an dem dünnen Draht im Dunkeln schwach sichtbare leuchtende Pünktchen, während die Erdelektrode dunkel blieb.

Fig. 3.
$^1/_3$ nat. Gr.

Die spontane Desozonisirungsgeschwindigkeit fand ich nach frischer Reinigung jedesmal verändert. In dem Zustande, auf welchen die folgenden Versuche sich beziehen, war die spontane Desozonisirung allerdings bei -71^0 in einer halben Stunde noch nicht merklich, konnte aber schon bei 0^0 nicht vernachlässigt werden. Es wurde daher nach § 5 gerechnet. Die Beobachtungen wichen von der theoretischen Formel in demselben Sinne und etwa in demselben Maasse ab wie bei dem ersten Apparat (§ 9).

Die Stromstärke wurde immer auf 33 Mikroampere gehalten.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

Negatives Spitzenpotential.

Temperatur	ω_∞	θ	β	$\alpha + \alpha$
+48°	2,41	2,90	0,00824	0,332
19	3,38	4,12	0,00807	0,231
0	4,45	4,73	0,00924	0,198

Positives Spitzenpotential.

Temperatur	ω_∞	θ	β	$\alpha + \alpha'$
+48°	0,81	3,34	0,00243	0,297
19	1,06	4,22	0,00258	0,233
0	1,42	5,08	0,00278	0,193

Bei 48° wurde $\alpha' = 0{,}014$ gefunden, d. h. 4—5 Proc. von α. Also auch in diesem Apparat ist die spontane Desozonisirung noch klein gegen die desozonisirende Wirkung des Stromes.

Im übrigen ergeben sich aus der Tabelle folgende Schlüsse:

1. Der maximale Ozongehalt ist in dem benutzten Apparat für die negative Spitzenentladung ungefähr dreimal so gross als für die positive.[1])

Wurde das durch die negative Entladung bis zur Sättigung ozonisirte Gasgemisch der positiven Entladung ausgesetzt, so ging der Ozongehalt auf den durch die positive Entladung zu erzielenden Maximalwert zurück; eine Bestätigung der im § 1 gegebenen Darstellung.

2. Die Ursache davon, dass durch die negative Spitzenentladung ein höherer Ozongehalt als durch die positive erzielt wird, liegt darin, dass die durch β gemessene ozonbildende Wirkung des Stromes für die negative Entladung ungefähr dreimal so gross ist als für die positive, während die durch α gemessene ozonzerstörende Wirkung für beide Entladungen ungefähr den gleichen Wert hat.

3. Der Temperatureinfluss ist ungefähr derselbe für die positive wie für die negative Entladung.

§ 12. Leitet man Sauerstoff durch einen der gebräuchlichen Ozonisirungsapparate von Siemens, von Babo, Kolbe-Berthelot u. a., so hängt der Ozongehalt des austretenden Gases von den beiden Constanten α und β ab und kann zu allgemeineren Schlüssen in der Regel nicht verwertet werden.

1) Vgl. auch A. Houzeau, Ann. de chim. et phys. (4) **22.** p. 154. 1871; E. Bichat u. A. Guntz, Ann. de chim. et phys. (6) **19.** p. 135. 1890.

Doch ist dieser Fall von praktischem Interesse für die Ozonbereitung.

Wir wollen annehmen, dass das Gas auf seinem Wege durch den Apparat der ozonisirenden Wirkung der Entladung gleichförmig ausgesetzt sei. Ist t die Zeit, während deren es im Apparat verweilt, und werden die für die Spitzenentladung gefundenen Gesetze auch hier als gültig angenommen, so ist für das austretende Gas angenähert

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \left(1 - e^{-\frac{t}{\theta}}\right).$$

Ist nun t/θ sehr klein oder die Geschwindigkeit des Gasstromes sehr gross, so ist nahezu

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \cdot \frac{t}{\theta} = \beta . t. \tag{14}$$

Es ist also in diesem Falle der Ozongehalt ω des austretenden Gemisches nur von der Constante β abhängig, welche nach § 10 bei constanter Dichte von der Temperatur zwischen 0^0 und $+50^0$ nahezu unabhängig ist. Während nun gewöhnlich angegeben wird, dass die Ozonisirung des Sauerstoffs mit abnehmender Temperatur zunimmt, fand von Babo[1]) bei einem derartigen Versuch die Ozonmenge in 250 cbcm des aufgefangenen Gases zwischen -21^0 und $+50^0$ von der Temperatur der Ozonisirungsröhre unabhängig. Dieses auffällige Ergebnis kann nach dem Vorstehenden erklärt werden, wenn man annimmt, dass bei den von Babo'schen Versuchen die Geschwindigkeit des Gasstromes hinreichend gross war und dass auch bei constantem Druck innerhalb der hier in Betracht kommenden Temperaturgrenzen β mit der Temperatur nur wenig sich ändert.

Ist u die Geschwindigkeit des Stromes am Eingang der Röhre, q deren Querschnitt, so ist das in der Secunde gelieferte Ozonvolumen Ω, gemessen bei dem Druck des eintretenden Gases

$$\Omega = q . u \cdot \frac{\omega}{100} = q . u \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \frac{1}{4}\varepsilon}.$$

Für grosse Geschwindigkeit u wird nach (14)

$$\Omega = \frac{q u \beta t}{1 - \frac{1}{4}\beta t}.$$

1) von Babo, l. c.

Vernachlässigt man die Geschwindigkeitsänderung des Gasstromes infolge der Dichtigkeitsänderung bei der Ozonisirung, so ist $t = l/u$, wo l die Länge des Rohres, und man findet

$$\Omega = \frac{q\beta l}{1 - \frac{1}{2}\frac{\beta l}{u}},$$

für grosse Geschwindigkeit u merklich gleich $q.\beta.l$, unabhängig von der Geschwindigkeit u.

O. Fröhlich[1]) fand in der That bei solchen Versuchen, dass „die Ozonbildung mit der Geschwindigkeit, mit welcher der Sauerstoff durch die Röhre geführt wird, steigt und mit steigender Durchleitungsgeschwindigkeit asymptotisch einen Maximalwert erreicht, welcher auch bei den grössten praktisch anwendbaren Geschwindigkeiten sich nicht mehr zu ändern scheint".

1) O. Fröhlich, Elektrotechn. Zeitschr. 12. p. 842. 1891.

(Eingegangen 30. Juli 1902.)

4.

IV. Die Oberflächenspannung an der Grenze wässeriger Colloidlösungen von verschiedener Concentration; von G. Quincke.[1]

§ 61. *Die Gleichgewichtsfiguren der Oberflächenspannung.* Schon J. Plateau[2]) hat gezeigt, dass ein Flüssigkeitscylinder unter dem Einfluss der Oberflächenspannung seiner Grenze gegen Luft oder eine andere Flüssigkeit Anschwellungen und Einschnürungen bekommt und schliesslich in viele grosse Kugeln zerfällt, zwischen denen einige kleine Kugeln liegen.

Dieselben Formen, welche ölartige Lamellen in wässeriger Flüssigkeit zeigen, kann man auch mit Lamellen von Seifenwasser oder anderen Flüssigkeiten in Luft erhalten.

Wasser, wässerige Salzlösungen oder andere Flüssigkeiten bilden in Röhren Querwände, die von ebenen Flächen oder Kugelflächen begrenzt sind, je nach der Benetzbarkeit der Röhrenwand, oder je nach dem Randwinkel, unter welchem die Kugeloberfläche die Röhrenwand schneidet. Aehnliche ebene oder kugelförmige Querwände bildet eine ölartige Flüssigkeit in Röhren, die mit wässeriger Flüssigkeit gefüllt sind.

Die Röhren von Oel in Seifenwasser oder die von einer Oelhaut bedeckten Schläuche von wässeriger Seifenlösung, welche gern Schraubenform annehmen, habe ich[3]) schon früher beschrieben und oben (§ 22) die Entstehung der Schraube erklärt durch periodische Bildung einer Oelhaut mit verschiedener

---

1) G. Quincke, Fortsetzung von Ann. d. Phys. 7. p. 57—96, 631 bis 682, 701—744. 1902; 9. p. 1—43. 1902.

2) J. Plateau, Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires. Paris, Londres, Gand et Leipzig. 8°. 2. p. 209. 1873.

3) G. Quincke, Wied. Ann. 53. p. 604, Taf. VIII, Fig. 7. 1894.

Dicke, deren Oberflächenspannung mit der Dicke zunimmt, sobald die Dicke kleiner als die doppelte Wirkungsweite der Molecularkräfte ist.

Die schraubenförmigen Schläuche bei den Metallsalzvegetationen (§§ 27, 29, 36) fanden dadurch ebenfalls ihre Erklärung.

Gewundene ebene Schraubenflächen sind ebenfalls eine Gleichgewichtsfigur der Oberflächenspannung. Man erhält sie aus Seifenwasser oder Plateau'scher Glycerinseifenlösung, indem man einen geraden Metalldraht in einen Glascylinder von 60 × 3 cm stellt, dessen Boden 1 cm hoch von einer Schicht dieser Flüssigkeit bedeckt ist. Taucht man den horizontalen, 2 cm langen Arm eines rechtwinklig gebogenen Drahtes in die Flüssigkeit und zieht ihn so heraus, dass er gleichzeitig den geraden Metalldraht und die gegenüberliegende Glaswand berührt, so entsteht eine ebene gewundene Seifenwasserlamelle, die sich an der benetzten Glaswand verschiebt und eine Schraubenfläche bildet (Fig. 84).

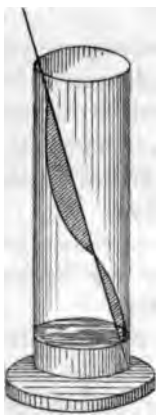


Fig. 84.

Diese Schraubenfläche entsteht auch noch mit einem geraden Draht in einem Becherglas von 7,5 × 4,5 cm. Wird aber der gerade Draht in einen niedrigen Cylinder von 3 cm Höhe und 5 cm Durchmesser gestellt, so bleibt die verticale Seifenwasserlamelle zwischen Draht und Glaswand eben und bildet keine Schraubenfläche.

§ 62. *Oelartige und wässerige Lösung eines Colloids.* Wässerige Lösungen der von Graham[1]) mit dem Namen Colloide bezeichneten Substanzen — Kieselsäure, Eisenoxydhydrat, Eisenoxychlorid, Arsentrisulfid, Schwefel, Leim, Gerbsäure, Eiweiss, Stärke — haben die Eigenschaft, gleichzeitig zwei Lösungen zu bilden, eine colloidreiche Lösung *A* und eine colloidarme Lösung *B*, die nebeneinander bestehen und an ihrer gemein-

1) Th. Graham, Phil. Trans. 1861. p. 183; Chemical and Physical Researches p. 552. Edinburgh 1876.

samen Grenzfläche eine Oberflächenspannung zeigen; ähnlich wie bei dem Zusammenbringen von Aether und Wasser sich ein wasserhaltiger Aether und ein ätherhaltiges Wasser bilden, an deren gemeinsamer Grenze eine Oberffächenspannung von merklicher Grösse vorhanden ist (§ 45). Ich werde der Kürze wegen die colloidreiche wässerige Lösung als ölartige Flüssigkeit, die colloidarme wässerige Lösung als wässerige Flüssigkeit bezeichnen. Die erstere hat gewöhnlich ein grösseres specifisches Gewicht und grössere Viscosität als letztere.

Bei der Herstellung einer Colloidlösung, z. B. von Kieselsäure durch Zusammenbringen wässeriger Lösungen von Natriumsilicat und Salzsäure oder von Schwefel durch Mischen wässeriger Lösungen von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, werden Kieselsäure oder Schwefel als flüssiger (wasserhaltiger) Niederschlag ausgeschieden. Der Niederschag geht erst nach Wochen oder Tagen (unter Wasserabgabe) in den festen Zustand über, ähnlich den Niederschlägen von Ferrocyankupfer und Berliner Blau, welche ich oben § 25 u. f. beschrieben habe, welche aber schon nach einigen Secunden fest wurden. Es entstehen dabei aber zwei oder mehr wasserhaltige Lösungen des Niederschlages oder Colloids mit verschiedenem Wassergehalt, an deren gemeinsamer Grenzfläche eine Oberflächenspannung vorhanden sein kann.

Dass zwei Lösungen, welche dieselben Substanzen (Salz, Wasser, Alkohol), aber in verschiedener Menge enthalten, eine Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze haben können, wurde in Abschnitt III, § 44—57 ausführlich nachgewiesen.

Die Eigenschaft der Colloide, zwei wässerige Lösungen *A* und *B* mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze zu bilden, ist also nichts Besonderes. Oben (§ 59) habe ich ferner nachgewiesen, dass auch die Salze bei der Auflösung in Wasser eine salzreiche und eine salzarme wässerige Lösung bilden, mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze. Die verschiedenen Substanzen unterscheiden sich durch die Menge und die Concentration der beiden Lösungen *A* und *B*, die sie mit einer gegebenen Menge Wasser bilden können.

Bei Aufnahme oder Abgabe von Wasser, für bestimmte Concentrationen, scheidet sich aus der scheinbar homogenen wässerigen Lösung des Colloids diese ölartige Flüssigkeit *A* ab,

die aus Wasser und viel Colloidsubstanz besteht und im Innern der umgebenden wässerigen Colloidlösung *B* mit wenig Colloidsubstanz Kugeln, hohle Blasen oder Schaumwände bildet, deren Grenzflächen mit der umgebenden Flüssigkeit eine merkliche Oberflächenspannung besitzen.

Wie bei Niederschlagmembranen aus zwei Lösungen verschiedener Salze (§ 23) wird auch die Entstehung und Abscheidung der colloidreichen Lösung *A* in der colloidarmen Lösung *B* eine gewisse Zeit brauchen und eine geringe Menge der colloidreichen Lösung wird durch Contactwirkung die Abscheidung der ganzen Menge colloidreicher Lösung *A* herbeiführen, die an der betreffenden Stelle des Flüssigkeitsgemisches von *A* und *B* vorhanden ist. Es wird sich also, wie bei den Niederschlagmembranen aus zwei Lösungen verschiedener Salze, die colloidreiche (und also auch die gleichzeitig entstehende colloidarme) wässerige Lösung des Colloids in Zwischenräumen oder periodisch abscheiden.

Die Oberflächenspannung der ausgeschiedenen Lamellen von colloidreicher Lösung *A* nimmt mit der Dicke der Lamellen zu, so lange die Dicke kleiner, als die doppelte Wirkungsweite der Molecularkräfte ist. Röhrenförmige Lamellen werden dann an Stellen grösserer Wanddicke, wo sich die Flüssigkeit *A* schneller oder reichlicher ausscheidet, concav und bilden gewundene oder schraubenförmige Röhren, wie die Niederschlagmembranen (§ 23).

Bei Wasseraufnahme oder Abgabe kann sich die Oberflächenspannung an der Grenze der ölartigen Colloidlösung *A* und der wässerigen Colloidlösung *B* ändern. Sind die Lamellen der ölartigen Colloidlösung gleichwertig, so bilden sie Schaumwände mit Neigungswinkeln von 120°. Sind sie ungleichwertig, so können auch spitze oder sehr stumpfe Neigungswinkel der Schaumwände auftreten. Ist eine ölartige Lamelle fest geworden, so stehen die später entstandenen ölartigen Lamellen normal gegen die feste Wand. Die aus klebriger Substanz bestehenden ölartigen Wände der Schaumkammern können fest werden und brechen, oder sich auflösen und verschwinden, während die anderen Schaumwände noch flüssig sind, oder noch nicht die von ihrer Oberflächenspannung geforderte Gleichgewichtslage angenommen haben.

Dann entstehen statt geschlossener Schaumkammern offene Schaumkammern, die miteinander in Verbindung stehen, durch deren zerstörte Zwischenwände Flüssigkeit leicht von einer Kammer in die andere gelangen kann. Schaum mit offenen Schaumkammern und dünnen Scheidewänden kann durch Druck von aussen die Schaumwände aneinander bringen, die Schaumkammern wieder schliessen und wie ein Flüssigkeitsventil wirken.

Man hat also *flüssigen Schaum* mit flüssigen Schaumwänden oder *flüssige Gallerte* zu unterscheiden von *festem Schaum* mit festen Schaumwänden oder von *steifer Gallerte* (vgl. § 80).

Lässt man Tropfen einer Colloidlösung auf Quecksilber eintrocknen, so scheidet sich im Innern derselben ölartige Flüssigkeit ab in Form von Blasen oder cylindrischen oder conischen Röhren mit Schraubenwindungen, Einschnürungen und Anschwellungen, mit ebenen oder kugligen Querwänden; oder schraubenförmig gewundenen Flächen (Wendeltreppen) oder Flächen in Form von Schneckenhäusern; oder zusammenhängende Schaumkammern. Die dicken Wände dieser Gebilde bestehen oft aus trüber oder milchiger, sehr klebriger Flüssigkeit. Die trübe oder milchige Beschaffenheit weist darauf hin, dass in homogener Flüssigkeit Teilchen von anderer Lichtbrechung verteilt sind.

Bei Zubringen von Wasser (oder bei gewissen Substanzen auch bei Verdunsten von Wasser) entstehen im Innern der dicken Wände neue Hohlräume mit flüssigen feinen Wänden und wässerigem Inhalt, oft unter Volumenvermehrung und Aufquellen der flüssigen Massen. Es bilden sich im Innern der dicken Wände neue Schaumkammern, deren Volumen zunimmt, indem Wasser von aussen durch die flüssigen Schaumwände nach dem Innern der Schaumkammern diffundirt.

Am Boden des runden Tropfens von wässeriger Colloidlösung, die auf Quecksilber eintrocknet, lässt sich häufig bei passender Beleuchtung die Bildung von radialen Röhren oder Wänden verfolgen, indem die Quecksilberoberfläche schwache Wölbungen zeigt, an denen man das Vorhandensein heterogener Flüssigkeit erkennen kann. Bei grösserer Concentration werden dann die dickwandigen Flüssigkeitslamellen in ähnlicher Weise sichtbar, und lassen cylindrische Röhren mit Anschwellungen und Einschnürungen oder Schraubenwindungen erkennen.

Die auf Quecksilber erstarrten Lamellen zeigen parallel der Peripherie Zonen verschiedener Beschaffenheit, herrührend von der periodischen Abscheidung der ölartigen Colloidlösung, ferner Randfalten und oft Doppelbrechung mit optischer Axe normal zum Rande, aber von verschiedener Stärke. Beides erklärt sich durch dünne Scheidewände und Flüssigkeitsfäden, welche im Innern der Flüssigkeit abgeschieden werden, normal zur oberen und unteren Lamellenfläche stehen, beide Flächen gegeneinander ziehen und dadurch länger und dünner machen oder die Randfalten erzeugen. Ohne die Schaumwände würden sich die Colloidtropfen nach allen Richtungen gleichmässig zusammenziehen, wie eine sich abkühlende Flüssigkeitsmasse. Die von der Oberflächenspannung der Schaumwände erzeugte Spannung erzeugt gleichzeitig die Doppelbrechung, deren Stärke mit der Anzahl der abgeschiedenen Schaumwände wechselt. Diese Doppelbrechung mit radialer Axe zeigt sich in entsprechender Weise an der Oberfläche von Luftblasen, welche in der erstarrten Lamelle eingebettet sind.

Die dünnen Schaumwände werden beim Abheben der erstarrten Lamelle dadurch sichtbar, dass das Quecksilber an ihnen weit stärker haftet, als an den anderen Teilen.

Beim Eintrocknen auf Glasplatten zieht sich die ölartige colloidreiche Lösung an der Oberfläche der Blasen, Schaumkammern und Röhren anders zusammen, als die umgebende wässerige colloidarme Flüssigkeit. Dadurch werden die Linien bestimmt, in denen die Lamelle bei weiterem Eintrocknen und Erstarren auf der Glasplatte zerreisst. Diese Risse schneiden sich unter rechten Winkeln, wenn die noch flüssigen Schaumwände sich an schon erstarrte Schaumwände angesetzt haben; unter Winkeln von 120°, wenn die zusammenstossenden Schaumwände flüssig und von gleicher Beschaffenheit waren, und gleichzeitig erstarrt sind. Das erstere, der Neigungswinkel von 90°, ist der bei weitem häufigere Fall.

Zu beiden Seiten der Risse oder Sprünge ist die erstarrte Lamelle oft doppeltbrechend, mit optischer Axe normal zur Sprungrichtung. Doppelbrechung und Lage der optischen Axe erklären sich durch die Oberflächenspannung der im Innern der Lamelle verteilten Schaumwände und Fäden, wie bei der Doppelbrechung am Rande der auf Quecksilber erstarrten

Lamellen oder am Rande der eingelagerten Luftblasen. Bei einzelnen Colloiden, z. B. bei Kieselsäure, können die Schaumzellen in einzelnen Zonen so gross und die Schaumwände so dick werden, dass man sie mit dem Mikroskop leicht wahrnehmen kann. Die Schaumwände stehen dann normal zur Richtung der Sprünge.

An der Grenze der ölartigen colloidreichen und der wässerigen colloidarmen Lösung scheidet sich, wie an der Grenze heterogener Flüssigkeiten, die absorbirte Luft in Blasen ab.

Unsichtbare Schaumwände können zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen sichtbar werden durch die an ihnen hängenden Luftblasen, Krystalle oder Quecksilbertröpfchen, welche in dem dunklen Gesichtsfeld als helle Pünktchen hervortreten.

Die Risse oder Sprünge der auf Glasplatten erstarrten Lamellen zeigen, wie die Schaumwände, welche die Bildung der Risse eingeleitet haben, die Form von Kreisbogen, Zellwänden, gewundenen Röhren und Spiralen.

Häufig entstehen die Kugeln, Blasen und Schaummassen, welche der Oberflächenspannung an der Grenze von colloidreicher und colloidarmer Flüssigkeit ihre Bildung und Form verdanken, bei zunehmender Concentration am Rande des eintrocknenden Flüssigkeitstropfens, wo sich die am schwersten löslichen Substanzen zuerst abscheiden müssen und wo die Luft am stärksten einwirkt.

Wie weit ausserordentlich geringe Mengen von fremder Substanz, auch von Luft, die Abscheidung der colloidreichen Flüssigkeit und die Entstehung der Kugeln und Schaummassen begünstigt haben, habe ich im Folgenden bei den einzelnen Colloiden angegeben.

A. Anorganische Colloide.

Kieselsäure.

§ 63. *Oberflächenspannung an der Grenze von wässeriger Kieselsäurelösung mit Luft.* Die Kieselsäurelösungen wurden nach der Vorschrift von Graham[1]) hergestellt, indem eine verdünnte wässerige Lösung von reinem Natrium- oder Kalium-

1) Th. Graham, Chem. and Phys. Researches p. 577. 1876.

silicat in verdünnte reine Salzsäure gegossen wurde, sodass ein Ueberschuss von Säure vorhanden war. Hr. Prof. Jannasch hatte die Güte, die benutzten Silicate unter seiner Leitung analysiren zu lassen. Es wurde gefunden:

für die Lösung von Natriumsilicat (spec. Gewicht 1,0529)
4,382 Proc. Na_2SiO_3 + 2,160 Proc. SiO_2,
für die Lösung von Kaliumsilicat (spec. Gewicht 1,0777)
6,596 Proc. K_2SiO_3 + 4,844 Proc. SiO_2.

Die Kiesessäurelösung wurde von dem beigemengten Kochsalz oder Chlorkalium in einem Kühne'schen Dialysator befreit, indem sie in einem U-förmigen, 1 m langen Schlauch aus Pergamentpapier mit 1000 cm² Oberfläche 3—24 Tage (gewöhnlich 12 Tage) lang mit einem langsam fliessenden Wasserstrom aus der Heidelberger Wasserleitung in Berührung blieb. Die $^1/_2$ bis 1 proc. Kieselsäurelösung gab mit Silbernitrat keine Trübung und wurde durch Kochen in einem Glaskolben oder in seltenen Fällen durch Erwärmen in einer Platinschale bei 40° eingedickt, bis sie etwa 3 Proc. Kieselsäure enthielt.

3 proc. Kieselsäurelösung liess sich zuweilen Jahre lang in geschlossenen Glasflaschen aufbewahren, ohne zu gerinnen oder zu gelatiniren.

Kieselsäurelösungen mit	1	3	5	10 Proc. SiO_2
hatten bei 20° ein spec. Gewicht	1,005	1,017	1,029	1,058

Wässerige Lösungen von Kieselsäure haben an der Grenze mit Luft nahezu dieselbe Oberflächenspannung wie Wasser.

Ein Tropfen 3 proc. Kieselsäurelösung, an einem Glasstab auf eine reine Wasseroberfläche gebracht, breitet sich nicht aus. Auf eine mit Lycopodium bestäubte Wasseroberfläche gebracht, erzeugt er nur eine staubfreie Fläche von 1 cm Durchmesser; ein Tropfen Wasser mit dem Finger aufgebracht eine staubfreie Fläche von 5 cm. Letzteres hat also eine kleinere Oberflächenspannung an der Grenze mit Luft als die Kieselsäurelösung, deren Oberflächenspannung sehr nahe 8 mg/mm betragen muss.

Die Oberflächenspannung von natriumhaltiger Kieselsäurelösung an der Grenze mit Luft ist kleiner, als die von reiner Kieselsäurelösung, da auf derselben Quecksilberfläche flache

Tropfen der ersteren grösseren Durchmesser hatten, als flache Tropfen der letzteren.

Kieselsäurelösung bildet beim Hin- und Herlaufen in einem 1 m langen, hohlen Glasfaden keine festen Häute, wie Eiweiss, wohl aber in Luft haltbare Schaumblasen, die man auf Landseen mit sandigem Ufer nach stürmischen Tagen oft wahrnehmen kann.

Die Schaumblasen der Kieselsäure in Luft sind wohl dadurch haltbar, dass sich eine ungemein dünne Schicht lufthaltiger ölartiger Kieselsäure bildet, welche auf der wässerigen Kieselsäure ausgebreitet ist, und diese vor Zerreissung schützt, ähnlich wie die dünne Oelsäurehaut an der Oberfläche einer gewöhnlichen Seifenblase als Schutzschicht auf der wässerigen Seifenlösung ausgebreitet ist.

Lässt man eine kleine Menge Kieselsäurelösung auf Quecksilber eintrocknen, so wird die Oberfläche weisslich. Plötzlich wölbt sich die Mitte des grösseren Tropfens von 9 mm Durchmesser und bildet einen kleineren Tropfen von 5 mm Durchmesser, der mit scharfem Rande gegen den grösseren Tropfen absetzt, als ob ein kleinerer Tropfen auf dem grösseren läge (Fig. 85). Das Innere des Tropfens besteht aus klarer, durchsichtiger Flüssigkeit. Es bildet sich also aus der wässerigen Kieselsäurelösung bei dem Eintrocknen plötzlich eine Lösung mit anderer und grösserer Oberflächenspannung.

Fig. 85.

Kaolintrübungen zeigten, wie ich früher (§ 9) gezeigt habe, die umgekehrte Erscheinung, indem bei dem Eintrocknen auf Quecksilber plötzlich eine Flüssigkeit mit kleinerer Oberflächenspannung entstand.

§ 64. *Das Innere der colloidalen Kieselsäurelösung reflectirt polarisirtes Licht. Zellen aus ölartiger Kieselsäurelösung in wässeriger Kieselsäurelösung.* Aus Natronwasserglas und Salzsäure wurde eine verdünnte Kieselsäurelösung in der gewöhnlichen Weise hergestellt, mit einem langsamen Wasserstrom 4 Wochen lang in einem Kühne'schen Dialysator gereinigt, durch Kochen in einem Erlenmeyer'schen Kolben concentrirt und heiss mit einem Kork verschlossen.

Nach 5 Monaten hatten sich am Boden dieser 3,2 proc. Kieselsäurelösung etwa hundert runde Linsen von 2—3 mm

Durchmesser angesetzt, welche den charakteristischen Bau der Sphärokrystalle, aber zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen kein dunkles Kreuz zeigten (Fig. 86, *a*, *b*).

In der Flüssigkeit schwebten klare Fäden mit Tropfen und Schaumflocken aus ölartigen und gallertartigen Massen, die beim Bewegen der Flüssigkeit zu Boden fielen. Ausserdem bestand die Kieselsäurelösung auch noch aus colloidreicher Lösung *A* und colloidarmer Lösung *B*.

Füllt man die Kieselsäurelösung in einen verticalen Glascylinder, setzt auf diesen die Kathetenfläche eines grossen rechtwinkligen Prismas und leitet auf die andere Kathetenfläche ein horizontales Strahlenbündel von Sonnenlicht oder elektrischem Bogenlicht, so erscheint die Kieselsäurelösung milchig, wie eine trübe Mastixlösung oder Eiweisslösung (§ 11). Es sind also kleine Teilchen (Tröpfchen und Schaummassen aus colloidreicher Flüssigkeit *A*) in einer Grundflüssigkeit (colloidarmer Flüssigkeit *B*) suspendirt. Das von den suspendirten Teilchen reflectirte Licht ist, wie bei allen trüben Lösungen, parallel der Reflexionsebene polarisirt. Das normal zum einfallenden Strahlenbündel von den suspendirten Teilchen reflectirte Licht wird von einem Nicol'schen Prisma mit verticalem Hauptschnitt (horizontaler langer Diagonale der Endfläche) ausgelöscht; ist also linear polarisirt, wie wenn es an einer durchsichtigen Fläche unter einem Polarisationswinkel 45° reflectirt worden wäre. Die Erscheinungen sind ähnlich, wie bei dem in den Tyndall'schen Wolken[1]) oder in den Lallemand'schen trüben Flüssigkeiten[2]) reflectirten Licht. Die reflectirenden Teilchen sind also sehr klein gegen die Grösse der Lichtwellen.[3])

Der Glaskolben mit der Kieselsäurelösung wurde auf eine horizontale Spiegelglasplatte gestellt. Unter dieser Glasplatte war die Kathetenfläche eines rechtwinkligen Prismas mit einem Tropfen Paraffinöl befestigt. Durch die verticale Kathetenfläche wurden die von oben beleuchteten Kieselsäurelinsen mit einem horizontalen Mikroskop betrachtet.

---

1) J. Tyndall, Phil. Mag. **37**. p. 388. 1869.
2) A. Lallemand, Compt. rend. **69**. p. 189. 1869.
3) J. W. Strutt (Lord Rayleigh), Phil. Mag. **41**. p. 107. 1871.

Die in der wässerigen Kieselsäurelösung *B* schwebenden unsichtbaren Tröpfchen der ölartigen Kieselsäurelösung *A* haben sich in fünf Monaten langsam zu grösseren Tropfen vereinigt, sind als specifisch schwerere Massen mit kleinerer Oberfläche zu Boden gesunken, haben sich als runde Linsen aus ölartiger Flüssigkeit von 2—3 mm Durchmesser und 0,1—0,15 mm Dicke am Boden des Glaskolbens festgesetzt und sind später erstarrt.

Der Vorgang ist ähnlich wie bei der Klärung oder Flockung trüber Lösungen gewesen. Eine Spur Alkali (Silicat?), das von dem Glaskolben herstammte, hat durch Ausbreitung an der Oberfläche der Tröpfchen *A* die Vereinigung derselben herbeigeführt. Dieselben sind zusammengeflossen, das Alkali hat sich in dem Tropfen aus ölartiger Kieselsäurelösung *A* aufgelöst.

Die Linsen zeigen eine Randzone mit vielen kleinen Blasen und Schaumzellen und eine ebenfalls mit Blasen besetzte centrale Zone oder einen sternförmigen Kern in der Mitte. Ferner normal zum Umfang 0, 4, 5, 6, 8, 12 oder 36 radiale Röhren. Diese Röhren sind gleichmässig über die Linse verteilt, gegen die Randzone spitz oder zuweilen abgerundet, in der Mitte breiter. Sie enthalten im Innern oft Querwände oder Schaumzellen und reichen bis an die centrale Zone heran. Fig. 86a (Photographie) zeigt eine Linse mit zwölf radialen Röhren und grosser centraler Zone mit Blasen. Fig. 86b (Photographie) eine Linse mit fünf radialen Röhren von 0,03 mm Breite und kleinem runden Kern in der Mitte. Bei anderen Linsen lagen 6 bis 12 0,02 mm breite Ringe mit radialen Rippen in der Mitte der Linse, und in einer 0,2 mm breiten Randzone eine Reihe radialer nach aussen spitz zulaufender Röhren (Fig. 87, *a*). Einzelne Linsen hatten ebene Begrenzungsflächen wie Krystalle (Fig. 87, *b*).

Zuweilen waren in der Mitte noch 1 bis 2 kreisförmige Zonen vorhanden, an denen die radialen Röhren gebrochen und beide Hälften gegeneinander verschoben erscheinen. Die radialen Röhren waren also früher als die zweite Zone erstarrt. Die Linse ist vom Rande nach der Mitte zu erstarrt. Die Röhren haben sich im Innern der Linse gebildet mit einer Oberfläche normal zu dem schon festen Linsenrand. Die radialen Röhren sind dann bei dem Erstarren der zweiten

Zone gebrochen und beim Erstarren der Mitte gegen die ursprüngliche Lage verschoben worden.

Fig. 86a.

Fig. 86b.

Die radialen Röhren mit Anschwellungen und die an concentrischen Zonen verteilten Blasen und Schaumzellen sind

in der Linse von ölartiger Kieselsäurelösung genau ebenso entstanden, wie die regelmässigen Reihen radial verteilter Blasen und die grosse centrale Blase bei der Einwirkung von Alkohol auf wässerige Kupfersulfatlösung (Fig. 70, § 49). Nur sind bei der letzteren wenig klebrigen Flüssigkeit die radialen Röhren infolge der Oberflächenspannung schon in einzelne Kugeln zerfallen, ehe sie erstarrt sind, während bei der klebrigen Kieselsäure die radialen Röhren nur Anschwellungen bekommen haben und fest geworden sind, ehe der von der

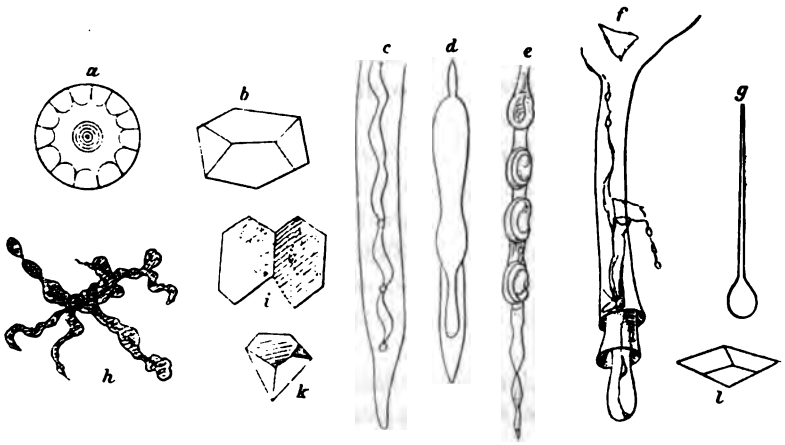


Fig. 87.

Oberflächenspannung der Röhrenwand geforderte Gleichgewichtszustand erreicht war.

Die Bildung einer ganzen Anzahl 0, 4, 6 . . . 12 oder mehr radialer Röhren, die gleichmässig über den Umfang der Kieselsäurelinse verteilt sind, entspricht der Bildung von 0, 2, 3 . . . 20 und mehr Randfalten beim Eintrocknen von Leim- oder Kieselsäurelamellen auf Quecksilber.[1])

Im Innern der homogenen kieselsäurereichen Lösung *A* haben sich bei längerer Einwirkung der wässerigen Lösung *B* neue Lamellen einer ölartigen Flüssigkeit *C* in Zwischenräumen oder periodisch abgeschieden und Blasen, Röhren mit

1) G. Quincke, Wied. Ann. 35. p. 563. Taf. VI, Fig. 1 u. 2. 1888 und unten § 65.

Anschwellungen und Schraubenwindungen und zusammenhängende Schaumzellen gebildet. Die Flüssigkeit *C* kann sich aus alkalihaltiger Kieselsäure gebildet haben. Die Röhren und Schaumzellen sind verhältnismässig gross ausgefallen, da wenig Flüssigkeit *C* vorhanden war. Ich werde später (§ 65 bis 69) zeigen, dass sie bei grösserem Alkaligehalt viel kleiner und sogar unsichtbar werden.

Diese möglichst reine Kieselsäurelösung gab auch, wie ich hier schon im voraus bemerken will, beim Eintrocknen auf Quecksilber die grössten Stärkekörner und beim Eintrocknen auf einem Objectträger unter Deckglas die grössten verzweigten Schaumzellen, deren Grösse zonenweise wechselte.

Mit einem zweiten rechtwinkligen Prisma, das mit einer Kathetenfläche auf der Mündung des Glaskolbens auflag, und vor dessen andere Kathetenfläche ein Nicol'sches Prisma gestellt war, konnten die Kieselsäurelinsen mit linear polarisirtem Licht beleuchtet werden. Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen zeigten sich in den Rändern der Linsen und in den Wänden der radialen Röhren oder Schaumzellen doppeltbrechende Teilchen. Die ganze Masse der Linse war aber einfach brechend.

Die Substanz der Linsen gab, mit einem rein geglühten Platindraht in eine reine Bunsen'sche Gasflamme gehalten, eine schwache Natriumlinie im Spectrum, war also alkalihaltig.

Aus der Kieselsäurelösung, welche von den abgeschiedenen Linsen abgegossen war, setzten sich in einem reinen Glaskolben nach einigen Wochen wieder neue Linsen aus ölartiger Kieselsäure am Boden fest, mit und ohne radiale Röhren, mit und ohne Blasen in ringförmigen Zonen parallel dem Umfang. Nach Absprengen des oberen Kolbenteiles liessen sich die Linsen mit einem Polarisationsmikroskop untersuchen und zeigten keine Doppelbrechung. An einzelnen Linsen war deutlich zu erkennen, dass sich ein langer Faden schraubenförmig aufgelegt hatte. Es waren also Tropfen ölartiger Kieselsäure in der wässerigen Flüssigkeit abgeschieden worden (wie Fig. 34, § 29) mit langem dünnen Faden am oberen Ende (Fig. 87, *g*), waren langsam herabgesunken und an der Oberfläche der aus dem Tropfen entstandenen Oellinse liegen geblieben.

Fig. 87, *a—l* giebt die Form einiger dieser Linsen und radialen Röhren, in denen aneinander hängende Blasen und Schrauben und Schaumkammern, auch von ebenen Flächen begrenzte krystallähnliche Formen zu erkennen sind.

§ 65. *Kieselsäurelösung im Uhrglas eingetrocknet. Oberfläche der Gallerte ein Japanischer Spiegel.* Eine wässerige Lösung von Kieselsäure in einem Uhrglas verliert allmählich Wasser durch Verdunstung, scheidet mehr Schaumwände von ölartiger kieselsäurereicher Flüssigkeit *A* aus und erstarrt zu einer steifen Gallerte, gerinnt oder gelatinirt.

Die horizontale Oberfläche dieser Gallerte spiegelt den geraden Lichtfaden einer elektrischen Glühlampe wellenförmig. Wirft man mit der Oberfläche der Gallerte die parallelen Strahlen der Sonne oder der elektrischen Bogenlampe auf einen weissen Schirm, so sieht man ein Netzwerk heller Linien. Die Oberfläche ist nicht eben, wirkt wie ein Japanischer magischer Spiegel, und lässt durch kleine Verschiedenheiten der Krümmung die dicken Wände der Schaumkammern im Innern der Gallerte erkennen, die sich bei der Verdunstung des Wassers weniger zusammenziehen, als der Inhalt der Schaumkammern.

Aehnliche wellenförmige Bilder einer Lichtlinie oder ein helles Netzwerk von Schaumwänden und Schaumkanten giebt mit reflectirtem Sonnenlicht die Oberfläche anderer Gallerte oder geronnener colloidaler Lösungen von Eisenoxydhydrat, Leim, Eiweiss etc. (vgl. unten § 80).

Am Rande zeigt die Gallerte der Kieselsäure beim Eintrocknen im Uhrglas grosse Sprünge normal zum Umfang und viele runde Linsen von 0,1—0,2 mm Durchmesser, die von hellen Schlieren oder Stellen anderer Lichtbrechung umsäumt sind und spiralförmige Sprünge im Innern zeigen.

Lässt man grössere Mengen Kieselsäurelösung in einem Uhrglas von 10 cm Durchmesser eintrocknen, so bilden sich radiale Sprünge normal zum Rande und einzelne Zonen, parallel zum Rande. Die ganze Masse teilt sich durch Risse normal und parallel zum Rande in einzelne Brocken. In einem gewissen Stadium des Eintrocknens sind die dünnen Brocken am äusseren Rande fest und durchsichtig. Dann folgt eine 4—6 mm breite Zone mit Brocken von porzellanartigem Aussehen, mit grösserem

Wassergehalt, und in der Mitte dicke durchscheinende Brocken von gelatinöser noch wasserreicherer Masse mit spiralförmigen Sprüngen, die sich nach aussen verbreitern und im unteren Teile am Glase stärker gekrümmt sind, als oben an der Grenze mit Luft. Die Spiralen haben 2—2,5 mm Durchmesser und 2 bis 3 Windungen (Fig. 103, *d*, § 73). Die gelatinöse Masse zeigt in der Nähe der Sprünge negative Doppelbrechung mit optischer Axe normal zur Sprungrichtung.

Beim Eintrocknen scheidet sich aus der Kieselsäurelösung eine ölartige colloidreiche Flüssigkeit *A* zuerst in dünnen Lamellen normal zum Rande ab, später in kurzen Zwischenräumen oder periodisch. Dadurch entstehen die Zonen parallel dem Rande. Später bilden sich auch im Innern der Flüssigkeit Kugeln, Blasen und zusammenhängende Schaumwände von ölartiger Flüssigkeit *A* mit stärkerer Lichtbrechung als die Umgebung. Dadurch entsteht das porzellanartige Aussehen der Brocken für einen bestimmten Wassergehalt der Kieselsäureschäume.

Sobald die dünnen Lamellen ölartiger Flüssigkeit *A* erstarrt sind, setzen sich die neu entstehenden Lamellen von *A* an die früher entstandenen normal an.

Da bei weiterem Eintrocknen die colloidreiche Substanz *A* und die colloidarme Substanz *B* sich verschieden zusammenziehen, so entstehen Risse an der gemeinsamen Grenze beider. Die Risse, welche die Brocken begrenzen, schneiden sich dann nahezu normal.

Die spiralförmigen Sprünge entsprechen Lamellen von ölartiger kieselsäurereicher Lösung *A*, welche auf der inneren Seite an der Grenze mit kieselsäurearmer Lösung *B* eine grössere Oberflächenspannung hat, als auf der äusseren Seite, wo der Wassergehalt durch Austrocknen schon mehr abgenommen hat, als innen. Die Lamelle wird dadurch auf der Innenseite mit grösserem Wassergehalt concav, auf der Aussenseite mit kleinerem Wassergehalt und kleinerer Oberflächenspannung convex.

Scheidet sich die Lamelle ölartiger Flüssigkeit *A* aus der colloidalen Lösung nicht continuirlich, sondern periodisch ab, so bildet sie statt der Spirale concentrische Ringe und es treten später statt der spiralförmigen Risse mehrere concentrische ringförmige Risse auf.

§ 66. *Kieselsäurelösung auf Quecksilber eingetrocknet.* Ein linsenförmiger Tropfen verdünnter Kieselsäure, auf Quecksilber eingetrocknet, bildet eine feste, dünne, durchsichtige Kieselsäurelamelle mit 2, 3 . . . 20 und mehr Randfalten (Fig. 88), die aus Wasser mit Methylenblau, Bismarckbraun oder Ponceaurot die ersten beiden Farbstoffe aufspeichert, während Ponceaurot davon nicht absorbirt wird, und nach dem Verdampfen des Wassers nur rote Pünktchen auf der Kieselsäurelamelle zurücklässt, die auf Kreisbogen oder Schaumkanten verteilt erscheinen.

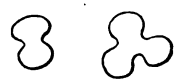


Fig. 88.

Die Randfalten sind um so zahlreicher, je verdünnter die benutzte Kieselsäurelösung ist, und je mehr sich der Tropfen auf der Quecksilberfläche ausgebreitet hat.

Aus der Faltenbildung am Rande der erstarrenden Lamelle ergiebt sich schon, dass die Lamelle beim Eintrocknen länger und dünner wird, weil die im Innern der Flüssigkeit normal zur Oberfläche abgeschiedenen Schaumwände von ölartiger Kieselsäure die obere und untere Tropfenfläche gegeneinander ziehen. Ohne diese Schaumwände würden die Kieselsäuretropfen beim Eintrocknen sich nach allen Richtungen gleichmässig zusammenziehen, wie eine sich abkühlende Flüssigkeitsmasse.

Um die Flüssigkeit bei zunehmender Concentration bequem beobachten zu können, wurde in eine viereckige Porzellanwanne von $38 \times 22 \times 5$ cm eine kleinere Porzellanschale (cylindrisches Tuschnäpfchen von 6 cm Durchmesser) gestellt, deren Boden mit reinem Quecksilber bedeckt, auf das Quecksilber mit einer Pipette 1—2 ccm 3 proc. Kieselsäurelösung gebracht und die Kuppe des linsenförmigen Tropfens durch die abwärts gebogene Spitze einer Stecknadel festgehalten. Die Stecknadel war mit Wachs auf einem Glasstreifen von $6{,}5 \times 0{,}5 \times 0{,}2$ cm befestigt, der auf den oberen Rand der Porzellanschale aufgelegt wurde (Fig. 89). Auf dem oberen Rande der Porzellanschale ruhte ein Spiegelglasstreifen von $38 \times 5 \times 0{,}5$ cm, auf dem der schwere Fuss eines Mikroskopes sanft verschoben werden konnte. Das Mikroskop wurde durch einen Trieb gehoben oder gesenkt, auf den Rand oder eine Stelle im Innern der Flüssigkeit scharf eingestellt, hatte 6,5 cm Object-

abstand und ein Ocularmikrometer, von welchem 16 sc. = 1 mm des Objectes waren. Nötigenfalls wurde unter das Objectiv ein schräges Planglas gehalten, um das Object stärker zu beleuchten.

Am Rande des erstarrenden Tropfens bilden sich bald Falten mit unsichtbaren Schaumwänden und später sichtbare Schaumwände, die geschlossene Zellen umhüllen. Die Flüssigkeit gerinnt am Rande zu einer durchsichtigen Gallerte mit einer durchsichtigen Flüssigkeit in der Mitte. Nach einiger Zeit hebt sich die Gallerte und das darunter liegende Quecksilber an einzelnen Stellen und bildet dreiseitige Pyramiden mit abgerundeten Kanten und ebenen Seitenflächen. Jede Seitenfläche trägt in ihrer Mitte eine concave Vertiefung

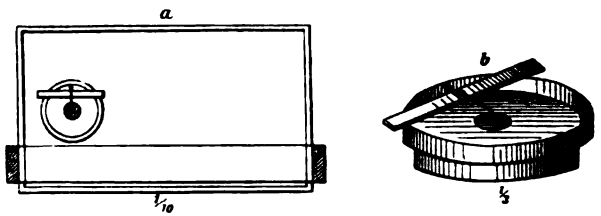


Fig. 89.

(Fig. 90, *a*). Zwischen Rand und Mitte des erstarrenden Tropfens erscheinen milchige Streifen, in denen das Mikroskop cylindrische und conische Röhren, mit dicken porzellanartigen Wänden, mit Einschnürungen und Anschwellungen und runden oder langgestreckten Astlöchern erkennen lässt (Fig. 90, *b*—*k*). Die Röhren sind gerade oder schraubenförmig, oder wellenförmig gewunden, zeigen häufig grössere kugelförmige Hohlräume oder Schaumzellen mit klarer Flüssigkeit gefüllt, deren dicke, aneinander hängenden milchigen Wände langsam ihre Form ändern und aus sehr klebriger ölartiger Flüssigkeit bestehen. Häufig bilden sich gewundene Schraubenflächen, wie ein Schneckenhaus oder eine Schraubenfläche, wie eine Wendeltreppe. Das porzellanartige oder milchige Aussehen rührt von kleinen ölartigen Linsen und Schaumwänden mit grösserer Lichtbrechung her, die in der Grundflüssigkeit verteilt sind. In dem Maasse, als das Wasser verdampft, rücken die Stellen mit milchigem Aussehen vom Rande nach der Mitte des er-

starrenden Tropfens vor, und bildet dieser schliesslich eine klare durchsichtige Gallerte, die sich zusammenzieht, Risse bekommt, erstarrt, sich mit der Nadelspitze abheben und auf einem Objectträger mit einem gewöhnlichen Mikroskop untersuchen lässt.

Parallel dem Rande der erstarrten Lamelle sieht man bei passender schiefer Beleuchtung eine grosse Anzahl Streifen oder Schlieren, die durch periodisch wechselnde Abscheidung der festen Kieselsäure entstanden sind.

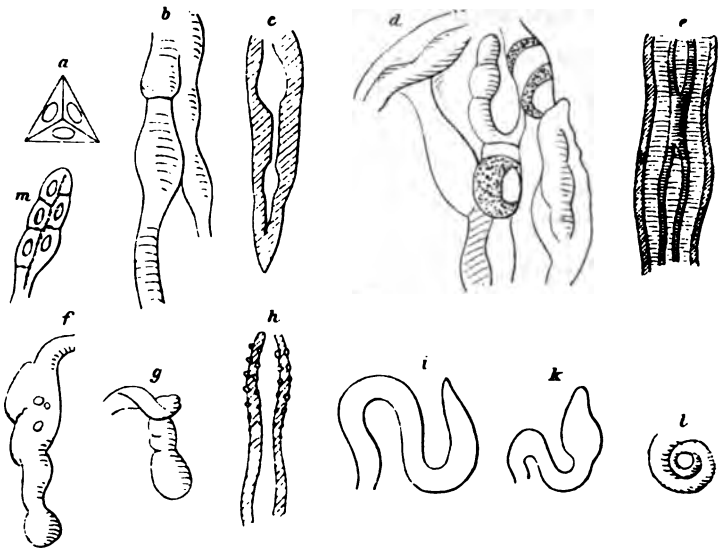


Fig. 90.

Im Innern und an der Oberfläche der eben erstarrten Gallertmasse lassen sich dünnwandige Röhren von 0,04—0,2 mm Durchmesser mit Einschnürungen und Anschwellungen und ebenen oder kugelförmigen Querwänden erkennen, die die Röhrenwand normal schneiden und aus ölartiger Flüssigkeit entstanden sind, die später als die Röhrenwand erstarrt ist. Diese Röhren haben oft denselben Durchmesser wie die dicken Wände aus milchiger Flüssigkeit, aus denen sie entstanden sind. An den dünneu erstarrten Schaumwänden haftet das Quecksilber weit stärker, als an den anderen Teilen der Kiesel-

säuremasse. Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen zeigen diese Wände häufig helle Linien oder eine Perlenschnur nebeneinander gelegener heller Pünktchen, die aus Krystallen oder total reflectirenden Luftblasen bestehen.

Bringt man zu der porzellanartigen Masse des halb erstarrten Kieselsäuretropfens ein wenig Wasser, so verschwindet sofort das milchige Aussehen, die Flüssigkeit wird klar und durchsichtig und scheidet zahlreiche Luftblasen ab, die zu grösseren kugelförmigen Blasen sich vereinigen und langsam in der klebrigen Flüssigkeit emporsteigen oder haften bleiben an den sonst unsichtbaren Wänden eines neuen Systems von

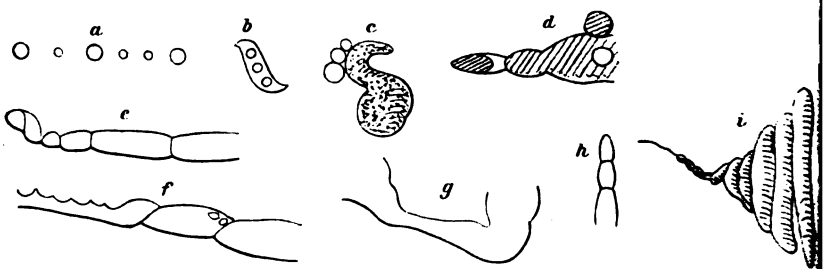


Fig. 91.

ölartigen Schaumwänden, Blasen oder Röhren mit Einschnürungen und Anschwellungen und kugelförmigen Zwischenwänden. Diese unsichtbaren Schaumwände zeigen zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen oft doppeltbrechende Massen und kleine Krystalle, und werden dadurch leichter sichtbar.

Häufig bilden die Röhren gewundene Schrauben, die auf einer Seite in eine Spitze, auf der anderen in eine Kugel auslaufen, oder sie zerfallen in eine Reihe aneinander gereihter kugelförmiger Blasen, die direct, oder durch dünne hohle Fäden ölartiger Flüssigkeit getrennt, aneinander hängen (Fig. 91).

Es kann kein Zweifel sein, dass die Kieselsäurelösung bei einer bestimmten Concentration grosse Mengen Luft auflöst und damit eine ölartige lufthaltige Kieselsäurelösung bildet, die durch Grenzflächen mit Oberflächenspannung von einer wässerigen kieselsäurearmen Flüssigkeit getrennt ist und bei Zusatz von mehr Wasser die aufgelöste Luft wieder abgiebt.

Wahrscheinlich bestehen die Linsen und Blasen der dickwandigen milchigen Schaumwände von grösserer Lichtbrechung als die Umgebung aus dieser ölartigen lufthaltigen Kieselsäure. Das abgegebene Gas wird nicht von Natronlauge verschluckt, ist also keine Kohlensäure und besteht vermutlich aus den Bestandteilen der atmosphärischen Luft.

Einmal habe ich auch bei langsamer Verdampfung des Wassers in einem auf Quecksilber liegenden klaren Tropfen von reiner Kieselsäurelösung etwa 50 kleine runde Tropfen von klarer Flüssigkeit auftreten sehen, welche bei Zusatz von Wasser wieder verschwanden.

Auf der Oberfläche der erstarrenden Kieselsäuregallerte zeigen sich feine Längs- und Querstreifen mit Neigungswinkeln

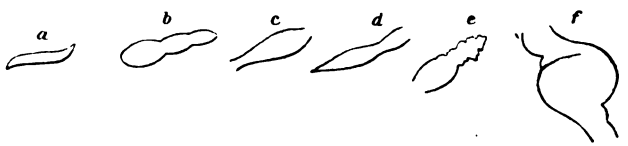


Fig. 92.

von 90°, von ähnlicher Grösse und Gestalt wie die dünnwandigen Röhren mit Querwänden, die man im Innern wahrnimmt. Beim Eintrocknen reisst die Gallerte auf Flächen, welche der Oberfläche dieser dünnen Röhren und Querwände entsprechen, oder der Oberfläche der kegelförmigen Röhren mit Schraubenwindungen. Die Risse haben gewöhnlich Neigungswinkel von 90°, in seltenen Fällen auch wohl von 120°; folgen also meist der Oberfläche von festgewordenen unsichtbaren Lamellen.

Saugt man die Flüssigkeit aus der Mitte eines halbgeronnenen Kieselsäuretropfens mit einem kurzen Glasröhrchen auf und lässt sie in Wasser unter einem Deckglas ausfliessen, so bilden sich cylindrische und kegelförmige Schläuche mit Einschnürungen, Anschwellungen und Schraubenwindungen oder kugelförmige Blasen und zusammenhängende Schaumzellen mit dünnen, oft unsichtbaren Wänden (Fig. 92). Die Wände werden sichtbar, wenn man Wasser mit $^1/_{10\,000}$ Methylenblau zutreten lässt, aus welchem die dünnen Wände den Farbstoff aufspeichern. Die kugelförmigen Schaumwände kehren dabei der

Oeffnung der Glasröhrchen die concave Seite zu, waren also schon vor Zusatz des farbigen Wassers vorhanden. Die farbigen sichtbaren Wände hängen durch unsichtbare Schaumwände zusammen, denn sie bilden bei zufälligen Erschütterungen eine gleichzeitig zitternde Schaummasse, eine Gallerte.

Ein 0,6 mm breiter Streifen vom Rande einer auf Quecksilber erstarrten Kieselsäurelamelle wurde in Methylenblauwasser ($^1/_{10\,000}$) gelegt und speicherte den Farbstoff zunächst nur in einer 0,1 mm breiten Randzone, die sich tiefblau färbte. In dieser Randzone hatten sich auch Sphärokrystalle ausgebildet.

Nach drei Tagen war aber die Verteilung des Farbstoffs eine ganz andere geworden, und hatte sich die ganze Lamelle tiefblau gefärbt.

Je nach der Menge des gespeicherten Farbstoffs sind die abgeschiedenen Kieselsäurelamellen verschieden gefärbt und erscheinen deren Contouren oft tiefblau. Ich werde später (§ 70, Fig. 95) zeigen, dass die Kieselsäurelamelle aus vielen zusammenhängenden Schaumzellen besteht. In grosse Schaumzellen dringt die gefärbte Flüssigkeit schnell ein. Dann ist die Kieselsäurelamelle in wenigen Minuten dunkelblau gefärbt. In kleine Schaumzellen dringt die gefärbte Flüssigkeit langsam ein. Dann ist der Rand gefärbt, während die Mitte noch farblos erscheint.

Aehnliche Erscheinungen zeigten sich, wenn man zwei Glasröhrchen von 8×1 mm mit 3 proc. statt mit concentrirter Kieselsäurelösung füllte, unter ein Deckglas mit Wasser legte und nach einigen Minuten Methylenblauwasser zusetzte.

Am Rande der auf Quecksilber erstarrten Gallerte zeigen sich gewöhnlich durchsichtige Kugeln oder Linsen von grösserer Lichtbrechung als die Umgebung, oder aus diesen entstandene Sphärokrystalle von 0,0003—0,2 mm Durchmesser mit dunklem Kreuz zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen und negativer Doppelbrechung, welche die Farbe einer Gipsplatte von λ erniedrigen in den Quadranten $\fallingdotseq$ zur Mittellinie des Gipses und erhöhen in den Quadranten $\perp$ zur Mittellinie des Gipses.

Die Linsen halte ich für ölartige lufthaltige Kieselsäure, welche eben besprochen wurde.

Oft liegen am Rande der auf Quecksilber eingetrockneten Kieselsäurelamellen runde ölartige Linsen und durch eine schmale linsenfreie Zone davon getrennt Sphärokrystalle mit negativer Doppelbrechung.

Die reinste Kieselsäure, welche vier Wochen im Dialysator gewesen war und die grosse Linsen ölartiger Flüssigkeit vom Bau der Sphärokrystalle abgeschieden hatte (§ 64), gab auf Quecksilber eingetrocknet am Rande und in 0,2 und 0,6 mm Entfernung vom Rande drei Zonen mit Sphärokrystallen von mittlerem Durchmesser 0,08, 0,05 und 0,18 mm mit negativer Doppelbrechung.

Die zweite Zone enthielt also die kleinsten, die dritte Zone die grössten Sphärokrystalle. Die letzteren waren überhaupt die grössten, die ich aus Kieselsäurelösung bei Eintrocknen auf Quecksilber erhalten habe.

Zuweilen sieht man neben dem Rande auch einzelne sehr kleine doppeltbrechende Krystalle in Gestalt eines Rhombus mit spitzen Winkeln von 41—44° und dem Hauptschnitt parallel der Diagonale. Die Messungen waren wegen der Kleinheit der Krystalle ungenau. In einzelnen Fällen hafteten sie in radialer Anordnung an der Aussenseite einer Gallertkugel und wurden bei Berührung mit Wasser losgelöst und scheinbar unverändert fortgeschwemmt.

Ich bin geneigt, diese Krystalle für Kieselsäurehydrat ohne Alkali zu halten, da sie in gleicher Weise auftreten bei Kieselsäure, die durch Dialyse aus Natrium- oder Kaliumsilicat erhalten war.

§ 67. *Kieselsäuregallerte in Glasröhrchen.* Saugt man 3proc. Kieselsäurelösung in einen hohlen Glasfaden und lässt das Wasser langsam verdampfen, so bleibt schliesslich ein Cylinder von Gallerte (mit 75 Proc. (?) Kieselsäure) zurück. Bei Zubringen von Wasser entweichen zahlreiche Luftblasen, deren Volumen das $1^1/_2$ bis 2fache des Volumens der Gallerte betragen kann. An der Oberfläche der Gallerte zeigen sich kreisrunde Blasen oder Kanäle mit Einschnürungen und Anschwellungen, ähnlich wie bei dicker Leimlösung, die mit Wasser übergossen wird (vgl. unten). Der Gallertcylinder quillt auf, sein Durchmesser nimmt um 5 Proc. zu. Bei Einwirkung von Methylenblauwasser färben sich die Gallertcylinder

an den Enden, die stärker der Verdunstung ausgesetzt, und wasserärmer sind, tiefblau. In der wasserreichen Mitte hellblau. Zuweilen zeigen sich Schichten verschiedener Färbung, die von verschiedenem Wassergehalt der ölartigen Kieselsäure oder der verschiedenen Grösse der Schaumzellen im Innern der Gallerte herrühren kann.

Es ist sogar nicht ausgeschlossen, dass *sehr* kleine Mengen Kali oder Natron, die bei der Dialyse in der Kieselsäure zurückgeblieben sind, oder von den Glasgefässen nachträglich aufgenommen wurden, diese verschiedene Färbung veranlasst haben.

Bringt man ein Glasröhrchen mit reiner Kieselsäurelösung und ein anderes mit derselben Lösung, der $^1/_{10}$ Natrium- oder Kaliumsilicat zugesetzt worden ist, unter ein Deckglas mit Methylenblauwasser ($^1/_{5000}$), so bildet die in das Wasser geflossene Kieselsäure Schaumwände. Die Schaumwände aus natrium- oder kaliumhaltiger Kieselsäure färben sich aber tiefer blau, und speichern mehr Farbstoff, als die aus reiner Kieselsäure.

Bringt man zu der Kieselsäuregallerte in dem Glasröhrchen statt des Wassers Kali- oder Natronlauge, so entweichen zahlreiche Luftblasen, die nicht von der Flüssigkeit absorbirt werden, also nicht Kohlensäure sind. Der Gallertcylinder quillt an den Enden stärker auf, als in der Mitte und löst sich langsam in der umgebenden Flüssigkeit auf. Während der Auflösung erscheint für kurze Zeit eine ölartige Flüssigkeit mit Oberflächenspannung gegen die Natronlauge. Dabei zeigen sich häufig schraubenförmige Bänder, die sich zu mehreren Windungen einrollen, längere Zeit scharfe Kanten zeigen und wahrscheinlich aus vielen aneinander hängenden Schaumkammern bestehen, die durch Diffusion auf der convexen Seite schneller wachsen, als auf der concaven Seite. Aus der Kieselsäuregallerte entstehen weiter unter Einwirkung der Natronlauge kugelförmige Blasen mit dicken Wänden ohne jede Spur von Doppelbrechung und lockere gallertartige Massen, die schwer beweglich sind und bei Zutritt von Methylenblauwasser ($^1/_{5000}$) den Farbstoff speichern und dabei Röhren mit Einschnürungen, Anschwellungen, dünnen Schaumwänden und gewellten Lamellen erkennen liessen, wie wir sie oben bei den

unter ähnlichen Bedingungen gebildeten flüssigen und erstarrten Niederschlagmembranen von Cu_2FeCy_6 (§ 25, Figg. 14—16) kennen gelernt haben.

Kieselsäuregallerte, die schon blauen Farbstoff aufgespeichert hat, entfärbt sich bei Einwirkung von Natronlauge und zeigt im Innern zahlreiche auf Kreisbogen verteilte dunkelviolette Pünktchen oder Schaumblasen, die auf flüssigen Schaumwänden abgelagert sind und wohl durch eine fremde Schutzschicht vor der Einwirkung der Natronlauge länger geschützt bleiben.

Die an der Glaswand eingetrockneten Schichten von reiner Kieselsäure speichern aus Methylenblauwasser den Farbstoff reichlicher, als die wasserreichere Kieselsäuregallerte, und lösen sich weit langsamer als diese in Natronlauge auf.

Diese Versuche lehren, dass wahrscheinlich drei Kieselsäurehydrate mit verschiedenem Wassergehalt existiren, die verschiedene Mengen Methylenblau aufnehmen, sich verschieden schnell in Natronlauge lösen, und an der Grenze mit Wasser oder verdünnten wässerigen Lösungen eine Grenzflächenspannung zeigen. Das mittelste Hydrat absorbirt besonders stark in reichlicher Menge atmosphärische Luft, die bei weiterer Wasseraufnahme in Blasen an der Grenzfläche mit Wasser abgeschieden wird.

Schon bei den Kieselsäuretropfen und birnförmigen Zellen, die mit den Sulfaten oder Chloriden von Cu, Co, Ni, Fe und Mn, oder mit ClH und SO_4H_2 aus Wasserglaslösung abgeschieden wurden (Fig. 34, § 29 und Figg. 39—41) liessen sich drei oder vier verschiedene Schichten in der Kieselsäuregallerte unterscheiden.

§ 68. *Dünne Schichten Kieselsäurelösung auf Glasplatten eingetrocknet.* Lässt man einen Tropfen Kieselsäurelösung statt auf Quecksilber auf einem Objectträger eintrocknen, so zieht sich die Kieselsäure nach dem Rande hin, nach der Stelle grösserer Spannung der freien Oberfläche, wie die sogenannten Weinthränen, und giebt bei dem Erstarren einen dickeren Ring, der eine dünnere Kieselsäurelamelle umschliesst. Dabei entstehen in der Kieselsäurelamelle kreisförmige und geradlinige Sprünge, die sich meist unter Winkeln von 90°, selten unter Winkeln von 120° schneiden. Die ausgesprungenen Stückchen Kieselsäure haben die Form der oben beschriebenen

dünnwandigen Zellen mit schwachen Einschnürungen, Anschwellungen und ebenen oder convexen Querwänden, oder auch wohl von schraubenförmigen Röhren. Aehnliche Zellen habe ich auch früher bei den Metallsilicatvegetationen erhalten.

Bei schiefer Beleuchtung zeigt der Rand der erstarrten Kieselsäurelamellen eine aufeinander folgende Reihe Streifen oder Zonen, die parallel der Peripherie verlaufen; bald mehr, bald weniger durchsichtig sind, bald runde Linsen oder Sphärokrystalle enthalten und darauf hinweisen, dass die Abscheidung und Erstarrung der Kieselsäure ähnlicher Beschaffenheit in aufeinander folgenden Zeiträumen oder periodisch erfolgt ist, ähnlich wie die Abscheidung der zuerst flüssigen und dann erstarrten Niederschläge der Niederschlagmembranen oder Metallsalzvegetationen (§ 25—29).

Die äussere, zuerst erstarrte Randzone zeigt oft kreisförmige Linsen von grösserer Lichtbrechung als die Umgebung. Dann folgt eine braune Zone und schliesslich eine grössere centrale, dünne durchsichtige Lamelle. Krystalle habe ich nur sehr selten an der auf Objectträgern eingetrockneten Kieselsäure wahrgenommen.

Bei Zubringen von Wasser mit Methylenblau ($^1/_{5000}$) speichern die verschiedenen Stellen der erstarrten Kieselsäurelamelle den Farbstoff verschieden stark. Die Stellen mit grossen Schaumkammern färben sich schnell blau. In die Stellen mit kleinen Schaumkammern dringt die farbige Flüssigkeit langsam ein. Sie erscheinen oft erst nach Stunden gefärbt. Häufig folgen stark und schwach gefärbte Zonen aufeinander, d. h. beim Eintrocknen bilden sich bald grosse, bald kleine Schaumkammern. Zuweilen zeigen sich runde hellblaue Flecken auf tiefblau gefärbten Kieselsäurelamellen, also runde Linsen oder Blasen von anderer Zusammensetzung als die Umgebung.

Oft erscheinen die Kieselsäurelamellen hellblau und die Ränder der Sprünge tiefblau und man sieht tiefblaue kreisförmige oder gerade Linien als Fortsetzung der Sprünge, wo diese nicht ganz ausgebildet sind, sodass durch Sprünge und blaue Linien die Kreisbogen und Contouren der Röhren und Zwischenwände vorgezeichnet sind.

Es kann kein Zweifel sein, dass sich in der eintrocknenden Kieselsäurelösung Lamellen von ölartiger (lufthaltiger?)

Kieselsäure *A* abscheiden und erstarren; dass die nun abgeschiedenen flüssigen Lamellen sich an die schon erstarrten normal ansetzen und dass bei dem Erstarren die ölartige kieselsäurereiche Lösung *A* und die umgebende kieselsäurearme Lösung *B* sich verschieden zusammenziehen. Die Sprünge folgen also, wie bei der Kieselsäuregallerte, die auf Quecksilber eintrocknet, den in der wässerigen Flüssigkeit ausgeschiedenen Lamellen von ölartiger Kieselsäurelösung. Die Figg. 93 und 94 (Photographie) geben ein gutes Bild der Sprünge am Rande und im Innern einer solchen Kieselsäurelamelle.

Fig. 93.

§ 69. *Kieselsäure, durch Hydrolyse und Dialyse aus Natriumsilicat erhalten, im Uhrglas eingetrocknet.* Eine Lösung von 15 g Natriumsilicat in 750 g Wasser wurde ohne Zusatz von Salzsäure 5 Wochen lang in einem Kühne'schen Dialysator einem langsamen Wasserstrom ausgesetzt. Nach Eindampfen und Eintrocknen in einem Uhrglas blieben wenige Milligramm Flocken von weisslicher schaumiger Kieselsäure und einzelne oder sternförmig angeordnete, doppeltbrechende Krystalle von rhombenförmiger Gestalt zurück. Es hatte sich durch Hydrolyse also nur eine sehr geringe Menge

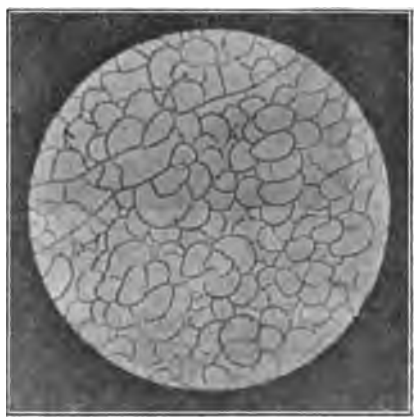


Fig. 94.

Kieselsäure gebildet. Eine Kugel von trüber Kieselsäure von 0,6 mm Durchmesser zeigte zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen das Kreuz der Sphärokrystalle und negative Doppelbrechung mit optischer Axe parallel dem Kugelradius.

§ 70. *Dicke Kieselsäureschichten zwischen Deckglas und Objectträger eingetrocknet. Kieselsäureschäume und Sphärokrystalle. Stärkekörner oder Myelinformen aus Kieselsäure. Reinste Kiesel-*

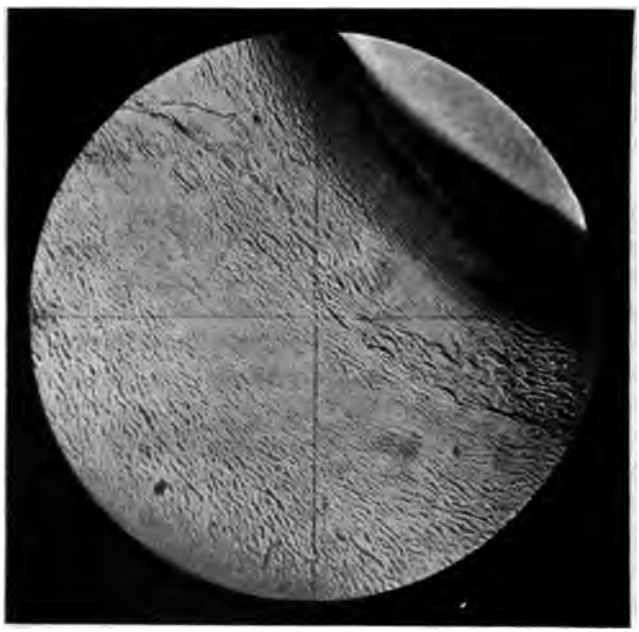


Fig. 95a.

säure, welche 4 Wochen im Dialysator gereinigt worden war und die grossen Zellen in Form der Sphärokrystalle abgeschieden hatte (§ 64), liess ich unter einem Deckglas mit zwei untergelegten Glasröhrchen von 8 × 1 mm eintrocknen. Dieselbe gab eine gallertartige Masse, welche durch Risse oder Bruchflächen mit Neigungswinkeln von 90° in einzelne Brocken oder Fächer geteilt war. Die Brocken zeigten parallel der Bruchfläche Zonen mit grossen und kleinen offenen Schaumzellen mit zusammenhängenden Wänden normal zur Bruchfläche.

Die grössten Schaumzellen hatten 0,04 mm Länge, 0,024 mm Breite und Wände von 0,006 mm Dicke. Fig. 95a (Photographie) lässt zwei solche Zonen mit grossen Schaumzellen und den Verlauf der Wände gut erkennen. Fig. 95b (Photographie) zeigt einen ganzen Brocken von 0,75 mm Länge mit grossen und kleinen Schaumzellen und einen kreisförmigen Sprung an der Stelle des Kernes oder der Schliere, die bei grösserem Wassergehalt der Schaummasse vorhanden waren. Man erkennt deutlich die Schraubengänge der umeinander gewundenen Röhren, die im Innern der Kieselsäurelösung sich abgeschieden haben.

Fig. 95b.

Die Brocken zeigten zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gipsplatte von λ positive Doppelbrechung mit optischer Axe normal zur Bruchfläche, die normal zur Längsrichtung der offenen Schaumzellen steht. Die Doppelbrechung kann in einem Brocken in der Mitte verschwinden, und nach beiden Seiten zunehmen.

In anderen Brocken, die mehrere Wochen eingetrocknet waren, lagen grosse Schaumzellen von 0,08 × 0,02 mm mit 0,002 mm dicken doppeltbrechenden Wänden neben der Bruchfläche. 0,4 mm davon entfernt waren die Dimensionen der Schaumzellen halb so gross.

Die Wände der Schaumzellen scheinen aus umeinander geschlungenen schraubenförmigen Röhren mit langen Windungen entstanden zu sein, deren Wände an einzelnen Stellen zusammengeflossen sind (vgl. Fig. 6, § 9).[1])

Aus Wasser mit Methylenblau ($^1/_{10000}$) speicherten die dicken Wände der offenen Schaumzellen weniger Farbstoff, als die übrige Kieselsäuremasse, und dieselben erschienen weiss auf hellblauem Grunde. Die dünneren Stellen am Rande der

1) Aehnliche Zellen aus verzweigten und schraubenförmigen Röhren hat W. Biedermann (Jenaische Zeitschr. f. Naturwissensch. 36. p. 82 und Taf. 3. Figg. 19 und 20. 1901) beschrieben in den Kalkschichten am Rande von Molluskenschalen.

Brocken speicherten den Farbstoff stärker als die dickeren Teile; der Rand stärker als die Mitte, sodass die Brocken eine dunkelblaue Zone am Rande zeigen und in der Mitte schwach gefärbt erscheinen.

Da reine und natriumhaltige 3 proc. Kieselsäurelösung bei Zusatz von Methylenblauwasser sofort coagulirt, so wird auch das Methylenblau am Rande der Brocken die engen Stellen der Zellen verstopft und dadurch das weitere Eindringen des Farbstoffs verhindert haben. Natriumhaltige 3 proc. Kieselsäurelösung coagulirte schon mit Methylenblauwasser von $^1/_{50000}$.

Beim Eintrocknen der Kieselsäurelösung scheidet sich kieselsäurereiche Lösung *A* aus und bildet Schaumwände, die bei weiterem Eintrocknen sich weniger stark zusammenziehen, als die im Innern gelegenen wasserreicheren Massen und dadurch von diesen getrennt werden. Diese Trennungs- oder Bruchflächen entsprechen also den Rissen der dünnen, auf Glasplatten eingetrockneten Kieselsäurelamellen (§ 67). Bei noch stärkerem Wasserverlust scheiden sich in den einzelnen von Bruchflächen begrenzten Brocken neue Schaumwände von sehr klebriger ölartiger Kieselsäurelösung *A* aus, in kurzen Zwischenräumen oder Zonen parallel zu den Begrenzungsflächen der Brocken. Diese neuen Schaumwände haben je nach dem Kieselsäuregehalt verschiedene Oberflächenspannung, an der Grenze mit der umgebenden kieselsäurearmen Lösung *B*, sind also ungleichwertig, teilweise unter spitzen Randwinkeln gegeneinander geneigt und erstarren, ehe sie ihre durch die Oberflächenspannung geforderte Gleichgewichtslage erreicht haben.

Die Schaumwände schneiden sich unter rechten Winkeln, sobald neue Schaumwände aus ölartiger Flüssigkeit sich an ältere, schon erstarrte Schaumwände angesetzt haben.

Die Schaumwände der offenen Schaumzellen treffen die Bruchflächen der früher entstandenen festgewordenen Schaumwände normal. Sie scheiden sich weiter im Innern der Brocken bei allmählichem Wasserverlust periodisch und parallel einer alten Bruchfläche ab.

Man hat also wie bei den grossen Linsen von der Form der Sphärokrystalle (§ 64) oder den Schaumwänden bei der

Einwirkung von Alkohol auf wässerige Kupfersulfatlösung (§ 49, Fig. 70) eine Bildung von Schaumwänden in Richtungen normal und parallel zur Oberfläche.

Ich halte es für möglich, dass die ersten Schaumwände an den Stellen der späteren Brockenoberfläche aus alkalihaltiger ölartiger Kieselsäurelösung, die später gebildeten Wände der offenen Schaumzellen aus lufthaltiger ölartiger Kieselsäurelösung entstanden sind.

Kugelförmige Sphärokrystalle habe ich aus dieser reinsten Kieselsäurelösung beim Eintrocknen unter einem Deckglas nicht erhalten, wohl aber mit Kieselsäurelösung, die weniger lange dialysirt worden war oder der ich absichtlich Alkalisilicat zugesetzt hatte. Sphärokrystalle und offene Schaumzellen waren im allgemeinen um so kleiner, je alkalireicher die benutzte wässerige Kieselsäurelösung war.

Kieselsäurelösung mit Spuren von Alkali. Kieselsäurelösung, welche eine Woche lang im Dialysator gereinigt worden war und dann lange Zeit in einer Glasflasche gestanden hatte, enthielt wahrscheinlich mehr Alkali, als die eben besprochene reinste Kieselsäure.

Lässt man eine 1 mm dicke Schicht von 3 proc. wässeriger Lösung dieser weniger reinen Kieselsäure unter einem Deckglas mit zwei untergelegten Glasröhrchen auf einem Objectträger langsam eintrocknen, so bleiben am Rande milchig trübe oder durchsichtige zähflüssige Kugeln von 0,07 bis 0,03 mm Durchmesser oder längliche elliptische oder cylindrische Massen von $0{,}12 \times 0{,}8$ mm mit abgerundeten Enden zurück, welche wie Stärkekörnchen aussehen, eine Schichtenbildung wie diese zeigen und zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen das Kreuz der Sphärokrystalle geben. Während aber die Stärkekörnchen mit einer Krystallplatte Polarisationsfarben geben, die positiver Doppelbrechung entsprechen mit optischer Axe parallel der Oberflächennormalen, geben Kugeln und Körnchen aus Kieselsäure bald positive, bald negative Doppelbrechung. Erstere häufiger als letztere.

Fig. 97 (Photographie) zeigt am Rande der eingetrockneten Schicht einen grossen Sphärokrystall aus Kieselsäure von 0,09 mm zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen nebst einem kleineren, und einzelne ölartige Linsen. Fig. 98 (Photographie)

grössere und kleinere positive Sphärokrystalle aus Kieselsäure mit einer Gipsplatte von λ zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen. An einer anderen Stelle unter demselben Deckglas lagen negative Sphärokrystalle von Kieselsäure mit dunklem Kreuz und drei dunklen Ringen (Sphärokrystall 2. a. d. § 42). Kugeln mit beiden Arten von Doppelbrechung können nebeneinander an derselben Stelle der erstarrten Kieselsäurelamelle liegen. Die Kugeln oder Stärkekörner von Kieselsäure haben grössere Lichtbrechung als die Umgebung und bilden sich sowohl bei Sonnenlicht oder Tageslicht, als im Dunkeln unter einer Blechkappe.

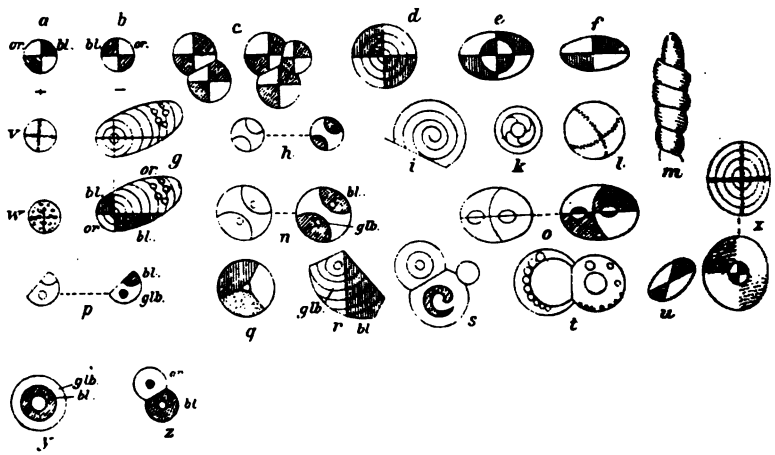


Fig. 96.

Ohne Nicol'sche Prismen ist an den Kieselsäurekugeln oder Körnchen bei geeigneter Beleuchtung eine ähnliche Schichtenbildung zu erkennen, wie bei den Körnchen von Kartoffelstärke. Oft bemerkt man aber auch im Innern der Kugeln kleinere Kugeln, aneinander hängende Blasen und Schaumwände, die bei weiterem Eintrocknen stärker und zahlreicher hervortreten.

Fig. 96 zeigt verschiedene Arten Kieselsäurekörner zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen, teils einzeln, teils zusammenhängend und durch unsichtbare Scheidewände voneinander getrennt, runde Kugeln mit drei radialen Scheidewänden, die unter 120° gegeneinander geneigt sind, mit einer tetraeder-

förmigen Blase in der Mitte (Fig. 96, *q*); Kieselsäurekörner von kugeliger, elliptischer und schraubenförmiger Gestalt mit verschieden starker Doppelbrechung (Fig. 96, *g*, *i*, *m*).

Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen zeigten die Kugeln ausser dem dunkeln Kreuz zuweilen noch dunkle Interferenzstreifen in Form von concentrischen Kreisen oder Spiralen (Fig. 96, *d*, *y*). Bei den länglichen Körnern hatten die Streifen die Form von parallelen Kreisbogen (Fig. 96, *g*). Diese dunklen Kreise wurden schärfer, wenn das Mikroskop gehoben wurde,

Fig. 97.

Fig. 98.

waren also eine Beugungserscheinung. Oft scheinen im Innern der Kugeln oder Körner ringförmige Schläuche oder Abteilungen mit abwechselnd grösserer oder kleinerer Doppelbrechung zu liegen. Zuweilen waren mehrere aneinander hängende Kugeln durch ebene oder kugelförmige unsichtbare Scheidewände getrennt, wie aneinander hängende Seifenblasen mit Randwinkeln von 120° und 90° (Fig. 96, *c*, *t*). Bei sehr starken Vergrösserungen konnte man in der Oberfläche oder im Innern der Kugeln, die zwischen Nicol'schen Prismen das dunkle Kreuz und die Polarisationsfarben der Sphärokrystalle zeigten, noch

viele kreisförmige Blasen oder zusammenhängende Schaumwände erkennen (Sphärokrystalle 2. a, d, § 42).

Manchmal zeigten die Kugeln auch das dunkle Kreuz und bei Drehung um 45° zwei dunkle Kreise mit zwei dunklen Hyperbeln, ähnlich den Interferenzstreifen optisch zweiaxiger Krystalle (Fig. 96, *h*). Mit einer Gypsplatte von λ zeigten die aneinander grenzenden Quadranten erhöhte oder erniedrigte Polarisationsfarbe und im Azimut 45° erschienen die kleinen Kreise gelb, die angrenzenden Quadranten blau (Fig. 96, *s*).

Ich habe auch Kugeln mit einem Kreuz der Sphärokrystalle gefunden, welche mit einer Gypsplatte von λ combinirt im Centrum die Quadranten anders gefärbt hatten, als in der Peripherie. Eine kleine Kugel von 0,025 mm Durchmesser zeigte im Centrum positive, in der kugelförmigen Hülle negative Doppelbrechung (Fig. 96, *e*, *x*).

Eine Kugel zeigte zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen deutlich die Airy'schen Spiralen, wie zwei übereinander gelegte Quarzplatten von gleicher Dicke und entgegengesetztem Drehungsvermögen (Fig. 96, *k*).

Brachte ich zu den Kieselsäurekörnern mit einer Capillarpipette wenig Wasser, so lösten sie sich in 1—2 Minuten auf unter Bildung von Schlieren mit langsamer Aenderung der Doppelbrechung ohne dass eine Entwickelung von Luftblasen zu bemerken war.

Nach Verdunstung des Wassers waren anders geformte, doppeltbrechende Kieselsäurekörnchen und viele einzelne nebeneinander liegende doppeltbrechende Kieselsäurekugeln entstanden von 0,004 mm Durchmesser oder kleiner, mit grösserer Lichtbrechung als die Umgebung. Dieselben zeigten teils das Kreuz und die Polarisationsfarben der Sphärokrystalle, teils an allen Stellen die gleiche Polarisationsfarbe. Kugeln mit schwacher Doppelbrechung lösten sich schneller in Wasser, als Kugeln mit starker Doppelbrechung.

Oft lagen auch die doppeltbrechenden Körnchen oder Kugeln nebeneinander in einer klaren klebrigen Flüssigkeit, die nach 12 Stunden noch nicht eingetrocknet war.

Hebt man das Deckglas mit den daran hängenden Kieselsäurekörnchen auf einen reinen Objectträger und schiebt diesen

gleichzeitig mit einer Gypsplatte von λ zwischen gekrenzte Nicol'sche Prismen, so sieht man nach einigen Minuten den Inhalt der Kugeln durch die Erschütterung oder die Berührung mit dem Objectträger langsam in doppeltbrechende Krystalle mit anderen Polarisationsfarben übergehen. Dabei verschwinden die glatten Oberflächen der Kugeln, und während des Krystallisirens treten im Innern der grossen Kugeln neue kleinere Kugeln von 0,0001 mm oder grössere Blasen und zusammenhängende Schaumwände auf.

In den zuerst eingetrockneten Teilen treten die Kieselsäurekörnchen am zahlreichsten auf. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass kleine Mengen fremder und schwerer löslicher Substanz die Bildung der Kieselsäurekörnchen begünstigen oder bedingen.

Natriumhaltige Kieselsäurelösung.

Wurde zu einer 3 proc. Kieselsäurelösung 0,6 Proc. Natriumsilicat zugesetzt, sodass der Zusatz $^1/_5$ der Kieselsäure betrug, so schieden sich in der That beim Eintrocknen unter dem Deckglas die stärkekornähnlichen Kugeln und Körnchen viel reichlicher ab, wie vorher. Dieselben waren aber kleiner, zeigten Doppelbrechung, aber seltener das Kreuz der Sphärokrystalle als bei reiner Kieselsäurelösung.

Liess man Tropfen derselben natriumsilicathaltigen Kieselsäure auf einem Objectträger in einer dünnen Schicht ohne Deckglas eintrocknen, so zeigten sich am Rande des eingetrockneten Tropfens die oben (§ 67) beschriebenen Kugeln und Linsen von grösserer Lichtbrechung ebenfalls zahlreicher, als bei reiner Kieselsäurelösung. Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen erschienen sie häufig doppeltbrechend, zeigten in einzelnen Fällen wohl auch das Kreuz der Sphärokrystalle und mit einer Gypsplatte die benachbarten Quadranten in erhöhter oder erniedrigter Polarisationsfarbe. Meist erschien aber die ganze Kreisfläche gleichmässig oder ungleichmässig gefärbt.

Die in freier Luft oder unter dem Deckglas eingetrockneten Lamellen von natriumhaltiger Kieselsäure werden durch Risse oder feine Sprünge, die sich meist normal schneiden, in einzelne Abteilungen oder Fächer oder in einzelne Brocken ge-

teilt. Die Mitte eines solchen Faches (Fig. 99) zeigt häufig als Kern eine kreis- oder ringförmige 0,005 mm breite Stelle mit anderer Lichtbrechung als die Umgebung, welche als helle Schliere sich abhebt und zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen noch besser hervorzutreten pflegt. Oft ist dieselbe von Newton'schen Ringen umsäumt. Bei weiterem Eintrocknen tritt an Stelle dieses Kernes oder Ringes ein ringförmiger oder spiralförmiger Riss auf,

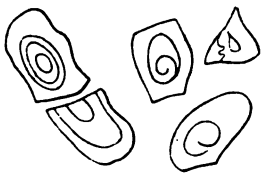


Fig. 99.

dessen Entstehung, wie die der anderen Sprünge, durch heterogene Substanz von anderer Contraction, als die Umgebung, eingeleitet wird.

Bei starker Vergrösserung erkennt man in diesen Rissen häufig kleine Schraubenflächen mit drei und mehr Windungen. Wir werden ähnliche ringförmige oder schraubenförmige Risse später bei Eisenoxydhydrat (§ 73, Fig. 103) und bei Eiweiss wiederfinden.

Bei Zusatz von Wasser entwickelt sich aus dem Kern dieser Brocken eine grössere Menge Luftblasen, als aus den benachbarten Teilen eines Faches oder Brockens, wo sie auch ganz fehlen können. Man kann daraus schliessen, dass der Kern aus ölartiger, lufthaltiger Lösung von Kieselsäure in Wasser besteht.

Methylenblau und Bismarckbraun werden aus ihren wässerigen Lösungen weniger gespeichert im Innern, als am Rande der Brocken. Mit Methylenblau erscheint der Rand blau, das Innere weiss oder blaugrau. Letztere Farbe verschwindet bei Zusatz von Wasser.

Neben den Kernen zeigen die Brocken oft dickwandige Schaummassen mit ungleichwertigen weissen Schaumwänden, die aus umeinander gewundenen cylindrischen Fäden entstanden zu sein scheinen und ungeschlossene Zellen einschliessen (ähnlich wie in Fig. 95, *a*, *b* bei reinster Kieselsäure).

Die Stellen mit grossen ungeschlossenen Zellen speichern das Methylenblau schneller, erscheinen oft in einigen Minuten blau, während die Stellen mit kleinen ungeschlossenen Schaumzellen sich erst nach Stunden blau färben und der Rand des Brockens dann blau, die Mitte hell blaugrün oder ganz ungefärbt erscheinen kann.

Bei dem Eintrocknen vermindern einzelne dickflüssige haumwände, vielleicht unter Aufnahme von Luft ihre Oberchenspannung und verschwinden allmählich. Dabei werden e Schaumwände ungleichwertig, ihre Neigungswinkel sind cht mehr 120° und einzelne Schaumzellen treten miteinander Verbindung. Eine ähnliche Erscheinung habe ich bei dickssigem Leim beobachtet.

In den auf Glasplatten eingetrockneten dünnen Lamellen n natriumhaltiger Kieselsäure erscheinen die Risse und die ıgestreuten doppeltbrechenden Linsen oder Körnchen in einlnen Zonen parallel der Peripherie besonders häufig. Ich .be bis zu 10 solcher Zonen zählen können.

Methylenblau und Bismarckbraun werden in einzelnen ınen besonders stark absorbirt, wie auch die kleinen öltigen Kugeln oder doppeltbrechenden Krystalle und die erıhnten dicken Schaumzellen oder undurchsichtigen Teile mit ılen kleinen unsichtbaren Kugeln von anderer Lichtbrechung ı die Umgebung in einzelnen Zonen besonders reichlich aufıten, sich also beim Eintrocknen in kürzeren Zwischenräumen riodisch abscheiden.

Bei Zusatz von 0,6 Proc. Kaliumsilicat zu der 3 proc. eselsäurelösung erschienen ebenfalls die doppeltbrechenden ıgeln zahlreicher durch die ganze Lamelle verteilt, als bei ner Kieselsäure. Aber die Kugeln waren viel kleiner als i reiner oder natriumhaltiger Kieselsäure.

Kaliumhaltige Kieselsäurelösung.

Beim Eintrocknen der 3 proc. Kieselsäurelösung mit 0,6 Proc. ıliumsilicat (K_2O + 2,883 SiO_2) in 1 mm dicker Schicht unter ıem Deckglas schieden sich am Rande zahlreiche Kieselırekörnchen wie Stärkekörner aus, von 0,005 bis 0,008 mm ırchmesser mit grösserer Lichtbrechung als die Umgebung, ı das Kreuz der Sphärokrystalle und Doppelbrechung zeigten. g. 100 a u. 100 b (Photographien) zeigen die periodische Abıeidung von Blasen, Kugeln und Schaumzellen in drei Zonen, ig. 100 a) bei gewöhnlicher Beleuchtung und (Fig. 100 b) zwischen kreuzten Nicol'schen Prismen und mit einer Gypsplatte von λ. i weiterem Eintrocknen treten im Innern der Kieselsäurenellen, die durch Risse in einzelne Fächer oder Brocken zer-

fallen, die kreisförmigen Schlieren oder Kerne und zahlreiche kleine Kugeln von 0,0024 mm Durchmesser auf, die nur in seltenen Fällen das Kreuz und die Polarisationsfarben der Sphärokrystalle zeigen und, mit einer Gypsplatte von λ combinirt, gewöhnlich über die ganze Fläche gleichmässig gefärbt erscheinen.

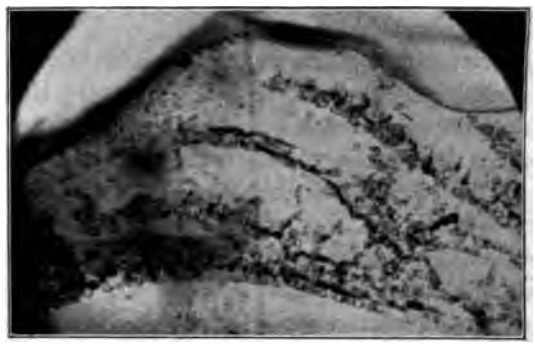


Fig. 100a.

Fig. 100b.

In den zuletzt an einer Seite des Deckglases erstarrten Brocken waren im Innern dieselben kleinen doppeltbrechenden Kugeln verteilt. An der oberen und unteren Fläche des Brockens, die sich von Deckglas und Objectträger gelöst hatten, waren mehrere nebeneinander liegende Zonen parallel der Peripherie des Deckglases sichtbar, in denen zahlreiche doppeltbrechende Kugeln und kugelförmige Blasen von 0,012 bis

0,018 mm Durchmesser, oder aneinanderhängende Schaumblasen von ähnlichen Dimensionen verteilt lagen. Diese Kugeln zeigten teils das Kreuz und die Polarisationsfarben der Sphärokrystalle mit positiver oder negativer Doppelbrechung; teils mit einer Gypsplatte combinirt einen oder mehrere concentrische blaue Ringe auf einer gelben Kreisfläche. Daneben lagen Blasen mit drei verschieden gefärbten Sectoren gleicher Grösse und einer kleinen tetraederförmigen Blase in der Mitte, zwei bis drei oder mehr aneinander hängende Blasen mit verschieden gefärbten Flächen, durch unsichtbare Scheidewände voneinander getrennt, mit kleinen anders gefärbten Kugeln im Innern.

Die ganze Masse des Kieselsäurebrockens besass negative Doppelbrechung mit optischer Axe normal zur Peripherie des Deckglases.

Unter und an der Oberfläche des Brockens waren bei passender Einstellung des Mikroskopes zahlreiche Schaumwände von 0,001 mm Dicke zu erkennen, die Schaumzellen von 0,01 mm Durchmesser einschlossen, sich unter Winkeln von 120°, 90°, 45° oder noch kleinerem Winkel schnitten und also aus ölartiger Flüssigkeit von sehr verschiedener Oberflächenspannung entstanden wären.

Ein Zusatz von $^1/_{50000}$ Methylenblau zu der 3 proc. Kieselsäurelösung mit 0,6 Proc. Natriumsilicat brachte die Flüssigkeit zum Gerinnen.

Bei einem geringeren Gehalt an Natrium- oder Kaliumsilicat blieb die Lösung auch nach Zusatz des Farbstoffs flüssig und zeigte beim Eintrocknen in 1 mm dicken Schichten unter Deckglas, wie die farbstofffreie Lösung, die Bildung von stärkekornähnlichen Kieselsäurekörnchen am Rande des Deckglases, von vielen kleinen doppeltbrechenden Kugeln im Innern, von aufeinanderfolgenden Zonen mit doppeltbrechenden Kugeln, Blasen und Schaummassen an der Oberfläche der zuletzt erstarrten Brocken, und von über- und aneinander gereihten Schaumkammern mit 0,001 mm dicken Wänden in der Nähe der Oberfläche dieser Brocken. Die Stärkekörner aus Kieselsäure erschienen gar nicht gefärbt, die 0,001 mm dicken Schaumwände hell oder wenig gefärbt auf blau gefärbtem Grunde.

Beim Eintrocknen der natrium- oder kaliumhaltigen wässerigen Kieselsäurelösung scheidet sich also die ölartige Flüssig-

keit, welche die Kugeln, Blasen und Schaumwände bildet, reichlicher ab, als bei reiner Kieselsäure, aber auch wie bei dieser in kurzen aufeinanderfolgenden Zwischenräumen oder periodisch. Nicht bloss die Flüssigkeit der Kugeln und Blasen, sondern auch die Schaummassen mit verhältnismässig dicken Wänden haben das Bestreben Kugelform anzunehmen unter dem Einfluss der Oberflächenspannung ihrer Grenzfläche mit der umgebenden wässerigen Kieselsäurelösung, wie wir ein ähnliches Verhalten bei Schaumwänden von klebrigem ölartigen Leimtannat auch beobachten und noch leichter verfolgen können.

Die Schaumwände stehen normal zur Kugeloberfläche und erzeugen durch ihre Spannung die Doppelbrechung mit optischer Axe parallel der Oberflächennormalen.

Analog zeigte unter einem Deckglas eingetrocknete (gelatinirte) Kieselsäure in der Nähe einer eingeschlossenen Luftblase das Kreuz der Sphärokrystalle.

Sowohl Natrium- als Kaliumsilicat begünstigen hiernach die periodische Abscheidung von ölartiger Flüssigkeit aus wässeriger Kieselsäurelösung, welche die Bildung der gallertartigen Kieselsäurekörner (Stärkekörner), Kugeln, Blasen und Schaummassen mit positiver und negativer optischer Doppelbrechung von verschiedener Stärke bedingt.

Ob Luft mit Kieselsäure allein, ohne jede Spur Alkali, solche ölartige Flüssigkeit bilden kann, könnte zweifelhaft erscheinen, da mit Dialyse vielleicht niemals die letzten Spuren Na oder K aus der Kieselsäurelösung entfernt werden können. Die winzigen Krystalle, welche ich am Rande der auf Glas eingetrockneten reinsten Kieselsäure fand, hat Hr. Prof. Salomon auf meine Bitte untersucht und darin in einem Falle Kali krystallographisch nachweisen können. Nach den grossen Mengen Luft, die halberstarrte Kieselsäure bei Zusatz von Wasser abgiebt und bei einer kritischen Vergleichung aller mir bekannten Thatsachen muss der Luft bei der Bildung der ölartigen Flüssigkeit ein wesentlicher Einfluss zugeschrieben werden. Aber trotz dieses wesentlichen Einflusses von Alkalien und Luft wird man annehmen müssen, dass auch eine wässerige Lösung von reiner Kieselsäure stets zwei Flüssigkeiten enthält, eine ölartige kieselsäurereiche und eine wässerige kieselsäurearme Flüssigkeit, an deren Grenze eine merkliche Oberflächen-

spannung herrscht. Denn ohne diese Annahme würde eine colloidale oder Pseudolösung von Kieselsäure sich von einer gewöhnlichen wässerigen Lösung nicht unterscheiden.

Setzt man dieselbe Menge *Methylenblau* zu reiner oder zu alkalihaltiger Kieselsäurelösung, so wird in letzterer der Farbstoff vom Lichte schneller zerstört, als in ersterer. Da aber auch bei frisch gefärbten Kieselsäurelösungen die stärkekornähnlichen Kugeln und die dicken Schaumwände der blauen Gallerte oder Schaummassen farblos oder schwach gefärbt erscheinen, so muss man annehmen, dass der Farbstoff von der ölartigen kieselsäurereichen Lösung weniger aufgespeichert wird, als von der kieselsäurearmen wässerigen Lösung. Schaummassen mit erstarrten und gebrochenen Wänden oder offenen Schaumzellen würden dann mehr Farbstoff aufnehmen und stärker gefärbt erscheinen, als Schaummassen mit geschlossenen Schaumzellen oder flüssigen Schaumwänden, welche die Aufnahme des blauen Farbstoffs verhindern oder verzögern. Damit wäre die auffallende Thatsache erklärt, dass aus methylenblauhaltiger Kieselsäurelösung Kieselsäurelamellen mit ganz verschiedener Färbung sich ausscheiden können.

Aus einer wässerigen Lösung von 3 Proc. reiner Kieselsäure mit $^1/_{50000}$ Methylenblau, die in 1 mm dicker Schicht unter einem Deckglas eintrocknete, bildeten sich an der Grenze mit Luft normal zur Deckglaskante schöne Längsrippen in gleichen Abständen voneinander aus. Zwischen den Längsrippen entstanden gleichzeitig kurze Querrippen, die bald die linke, bald die rechte Längsrippe berührten und die in Berührung mit Luft erstarrte Kieselsäurelamelle in regelmässige Felder oder Fächer teilte, die in der Mitte einen Knopf oder eine Erhöhung zeigten. Diese Felder oder Fächer entsprechen den im Innern der Flüssigkeit abgeschiedenen Schaumzellen und da ich sie niemals bei ungefärbter Kieselsäure beobachtet habe, so muss der Farbstoff einen wesentlichen Einfluss auf ihre Bildung und Form haben.

§ 71. *Wässerige Lösung von Natrium- oder Kaliumsilicat auf Glasplatten eingetrocknet.* Ein Tropfen der 5,5 proc. wässerigen Lösung von Natriumsilicat (§ 68) wurde mit einem abgerundeten Glasstab auf einen Objectträger gesetzt. Nach Verdunsten des Wassers zeigte der erstarrte Tropfen zwischen

einer klaren Randzone ohne Sprünge und einer klaren Mitte mit einzelnen doppeltbrechenden Nadeln unzählige Sphärokrystalle oder Schaumzellen von 0,15—0,8 mm Durchmesser, die zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen ein schwarzes Kreuz und mit einer Gypsplatte von λ negative Doppelbrechung, zuweilen auch indifferente Doppelbrechung zeigten. Die Schaumzellen waren durch 0,05 mm dicke Wände voneinander getrennt, die wieder kleine Schaumzellen im Innern enthielten. Bei starker Vergrösserung zeigten die nebeneinander liegenden Sphärokrystalle und aneinander grenzenden Schaumkammern radiale Röhren mit Anschwellungen und Einschnürungen, doppeltbrechende Wände mit radial gestelltem Hauptschnitt oder radial gestellte Aeste von doppeltbrechenden Massen

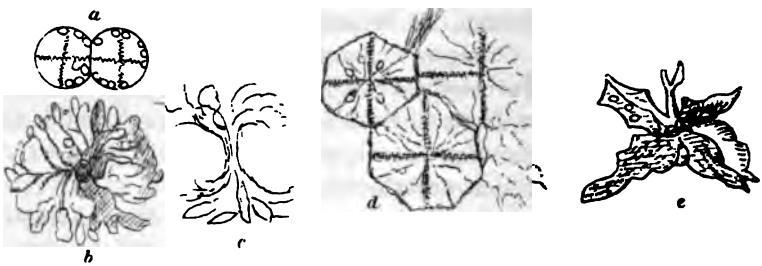


Fig. 101.

mit runden Kuppen am Ende, ähnlich den Aesten der Metallsalzvegetationen (§§ 25—29) (Fig. 101). Ein Teil der radialen Röhren erschien in einzelne Blasen zerfallen oder zeigte längliche Schraubenwindungen, wie die eingetrockneten Kieselsäurebrocken (§ 70, Fig. 95, *a b*). An einzelnen Stellen lagen grosse Sphärokrystalle mit doppeltbrechenden Massen in breiten radialen Fächern verteilt und orientirt krystallisirt (Fig. 101, *e*), die aus radial gestellten Röhren entstanden waren, mit Anschwellungen, wie sie aus wässeriger Kupfersulfatlösung nach Zusatz von Alkohol sich bilden oder bei Ammoniummagnesiumphosphat auftreten (Fig. 72, § 49).

Ein Tropfen 3 proc. Lösung von Natriumsilicat gab nach dem Eintrocknen eine Linse von 8 mm Durchmesser mit klarer Randzone ohne Sprünge von 0,3 mm Breite, auf welche eine 0,1 mm breite Zone kleiner Linsen von 0,03 mm und eine

2 mm breite Zone mit grossen runden Sphärokrystallen oder Schaumkammern von 0,2—0,4 mm folgte, die durch 0,004 mm dicke Schaumwände mit hohlen Blasen im Innern getrennt waren. Die Schaumwände hatten Randwinkel von 120°, selten 90°, auch wohl spitze Randwinkel. Die Sphärokrystalle zeigten zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen das dunkle Kreuz und negative Doppelbrechung, bei starker Vergrösserung radiale Röhren oder Aeste mit Anschwellungen, runden Kuppen und doppeltbrechenden Wänden, die aus ölartiger Flüssigkeit entstanden waren. In den grösseren Sphärokrystallen waren wieder viele kleinere runde Sphärokrystalle mit dunklem Kreuz und negativer Doppelbrechung verteilt.

Die Mitte der Linse enthielt viele kleinere Linsen und Schaumkammern mit doppeltbrechenden Massen.

Tropfen von 10 proc. oder 3 proc. Lösung von Kaliumsilicat zeigten nach dem Eintrocknen auf einem Objectträger ebenfalls doppeltbrechende Massen in zwei oder drei Zonen parallel der Peripherie und umgeben von einer klaren Zone einfach brechender Substanz. Aber es traten keine Sphärokrystalle auf mit radial angeordneten Röhren und doppeltbrechenden Wänden, sondern kugel- oder kolbenförmige Blasen oder zusammenhängende Schaumzellen, jede einzelne mit gleich orientirten doppeltbrechenden Krystallmassen gefüllt. Oft lassen diese doppeltbrechenden Massen noch die Gestalt der ölartigen Flüssigkeit erkennen, aus der sie entstanden sind. Aber häufig bilden sich auch nebeneinander liegende doppeltbrechende rhombische Krystallformen.

Die Lösungen von Natrium- oder Kaliumsilicat sind wohl als eine Lösung von Na_2SiO_3 oder K_2SiO_3 in wässeriger Kieselsäure aufzufassen, welche bei Wasserabgabe sich scheidet in eine alkalireiche und eine alkaliarme Lösung mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze.

§ 72. *Kieselsäure bei 100° getrocknet und geglüht.* 10 proc. Kieselsäurelösung in einem Platindeckel bei 100° getrocknet bildete eine dünne runde Lamelle mit aufgebogenem und einwärts gekrümmtem Rande, die sich vom Platin abgelöst hatte. Normal zum Rande liefen viele Sprünge (Fig. 102, *c*), welche radiale Streifen von 0,12—0,18 mm Breite begrenzten. Die Streifen zeigten hart am Rande positive, in der Mitte dagegen

negative Doppelbrechung, mit optischer Axe normal zur Sprungrichtung. Die Doppelbrechung trat besonders an den dickeren Stellen der radialen Streifen hervor. Die radialen Streifen zeigten eine Streifung normal zum Radius oder Zonen wechselnder Lichtbrechung parallel der Peripherie der Lamelle, entsprechend einer periodischen Gerinnung der Kieselsäure. Diese Streifung parallel der Peripherie trat bei Hebung des Mikroskopes noch stärker hervor, war also eine Beugungserscheinung. Ausserdem liefen auch Sprünge quer oder parallel zur Peripherie der Lamelle. An den Sprüngen, die oft langgestreckte Schraubenflächen waren, zeigten sich langgestreckte gewundene Zellen, wie in Fig. 95, *a*, *b*, von 0,001 mm Durchmesser mit dünnen Wänden. Die Sprünge trafen sich unter Winkeln von 90°, seltener unter 45°.

Am Rande der radialen Streifen, in Zonen parallel der Peripherie verteilt, lagen runde Linsen von 0,01—0,001 mm Durchmesser ohne Doppelbrechung, aber von grösserer Lichtbrechung als die Umgebung (Fig. 102, *a*).

Fig. 102.

Beim Glühen in einer Alkoholflamme sinterten die schmalen Streifen zusammen, besonders an den linsenreichen Stellen, die nach dem oben (§ 70) Gesagten wahrscheinlich alkalihaltig waren. Es waren dabei neue Blasen und aneinander hängende Schaumwände entstanden, und die Doppelbrechung teils ungeändert, teils verschwunden.

Aus Methylenblauwasser speicherte die Lamelle von geglühter Kieselsäure den Farbstoff verschieden stark. In dem tiefblau gefärbten Streifen traten am Rande — den oben erwähnten Linsen entsprechend — hellere runde Flecke auf (Fig. 102, *b*), in denen wieder hellere und dunklere runde Stellen oder concentrische Ringe mit verschiedener Färbung verteilt lagen.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

(Eingegangen 11. August 1902.)

5. *Die Wärmeausdehnung des Quarzes in Richtung der Hauptaxe; von Karl Scheel.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die Wärmeausdehnung des Quarzes parallel seiner Hauptaxe ist zuerst von Fizeau[1]), später in einer umfangreichen Arbeit nach der von Fizeau angegebenen Methode von Benoit[2]) ermittelt worden. Die Resultate beider stimmen verhältnismässig gut überein. Der vielleicht nicht unbeträchtliche Teil der Differenz, welcher davon herrührt, dass Benoit seine Beobachtungen auf das Gasthermometer bezog, während Fizeau seine Thermometer an ein von Regnault geprüftes Normalthermometer anschloss, lässt sich leider nicht mit Sicherheit feststellen.

Dagegen weicht eine dritte Bestimmung der Quarzausdehnung, über welche Reimerdes[3]) berichtet, von den beiden vorher genannten erheblich ab. Die Ausdehnung ergiebt sich durchweg kleiner als bei Fizeau und Benoit.

Die in der Reichsanstalt beabsichtigte Benutzung des Bergkrystalles als Normal für Ausdehnungsbestimmungen nach der Fizeau'schen Interferenzmethode forderte demnach eine Neubestimmung der Quarzausdehnung, über die im Folgenden kurz berichtet werden soll.

Versuchsanordnung.

a) Der Interferenzapparat.

Der modificirte Interferenzapparat ist bereits von Reimerdes benutzt und in seiner oben citirten Dissertation be-

1) Fizeau, Compt. rend. **62.** p. 1101 u. 1133. 1866; Pogg. Ann. **128.** p. 564. 1866.

2) J. René Benoit, Trav. et Mém. du Bureau international des Poids et Mesures **6.** p. 1. 1888.

3) E. Reimerdes, Inaug.-Diss. 38 pp. Jena 1896.

schrieben worden. Er besteht (Fig. 1) aus dem senkrecht zur Axe geschliffenen Quarzring R, welcher bei den vorliegenden Versuchen eine Höhe von 14,6 mm (bei Reimerdes 10 mm) hatte, einer Grundplatte G und einer Deckplatte D, beide ebenfalls aus Quarz. Der Quarzring, welcher in Fig. 2 besonders gezeichnet ist, war in der Zeiss'schen Werkstätte in der Weise hergestellt, dass zunächst ein Vollcylinder senkrecht zur Axe mit ebenen Flächen versehen und dann erst ein Kern ausgebohrt wurde. Der obere und untere Rand des Hohlcylinders wurden dann noch in der in der Figur wiedergegebenen Weise ausgearbeitet, sodass nur beiderseits drei

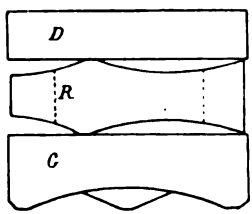


Fig. 1.

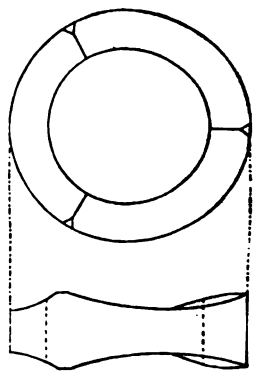


Fig. 2.

symmetrisch angeordnete Auflageflächen übrig blieben, welchen die Form kleiner Dreiecke gegeben ist. Da diese Auflageflächen den ursprünglichen Schlifflächen des Vollcylinders angehören, so gewinnt man aus der optischen Untersuchung des Kernes zugleich ein Urteil darüber, wieweit der Schliff des Quarzringes thatsächlich senkrecht zur Axe erfolgt ist. Eine von Hrn. O. Schönrock ausgeführte Messung ergab als Axenfehler des Kernes 34′. Aus dieser Abweichung entsteht nur ein weit innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegender Fehler, sodass man die für die Ausdehnung des Quarzringes gewonnenen Beobachtungsresultate als für Quarz in Richtung der Hauptaxe gültig anzusehen hat.

Der äussere und innere Durchmesser des Quarzringes betragen rund 46 bez. 30 mm.

Die kreisförmige Deckplatte, welche gleichfalls senkrecht zur Axe plan geschliffen ist, hat eine Dicke von 9,5 und einen Durchmesser von 47 mm. Sie ist schwach keilförmig geschliffen, um das an ihrer oberen Fläche entstehende Spiegelbild aus dem Gesichtsfelde zu schaffen. An der unteren Fläche der Deckplatte, welche mit der oberen Fläche der Bodenplatte bez. bei relativen Messungen mit der Oberfläche des innerhalb des Ringes stehenden Versuchskörpers das Interferenzbild ergiebt, befindet sich ein kleines Silberscheibchen *m* von etwa $^3/_4$ mm Durchmesser[1]), welches als feste Marke für die Verschiebung der Interferenzstreifen dient.

Die Quarzgrundplatte ist auf ihrer oberen Fläche plan geschliffen. Die untere Fläche ist hohl ausgeschliffen und schwarz lackirt, um störende Reflexe auszuschliessen. Ihr Durchmesser beträgt 48 mm, ihre Gesamthöhe 15 mm.

Um auch ohne zwischengeschalteten Versuchskörper bei den absoluten Messungen ein Interferenzbild zu erhalten, ist die Quarzplatte, aus welcher später durch Ausdrehen der Quarzring gewonnen wurde, nicht genau planparallel geschliffen, sondern beide Flächen sind ein wenig — Messungen am Kern ergeben den Betrag von 22″ — gegeneinander geneigt. Man erhält dann trotz der immerhin beträchtlichen Dicke der Luftschicht von 14,6 mm zwischen den zugewandten Flächen der Deck- und Grundplatte mit Hülfe der später zu erwähnenden übrigen optischen Einrichtung noch gute Interferenzstreifen, zwischen denen man die Lage des Silberscheibchens auf etwa 0,01 des Streifenabstandes feststellen kann.

b) Die weitere optische Einrichtung.

Die weitere optische Einrichtung ist aus der die Gesamtanordnung wiedergebenden Fig. 3 ersichtlich. Sie ist ähnlich derjenigen, welche bereits von Pulfrich[2]) beschrieben wurde. Die Beobachtung geschah auch hier mit Hülfe eines in horizontaler Lage angeordneten Beobachtungsrohres *B*, welches gleich-

---

1) Ueber die Herstellung dieses Silberscheibchens vgl. C. Pulfrich, Zeitschr. f. Instrumentenk. 18. p. 371. 1898.

2) C. Pulfrich, l. c. p. 373.

zeitig auch zur Beleuchtung des Interferenzapparates diente. Als Lichtquelle wurde auch bei der vorliegenden Untersuchung eine Geissler'sche Röhre *L* mit gerader Durchsicht verwendet.

Ein wesentlicher Unterschied gegenüber der von Pulfrich benutzten Anordnung ist aber darin zu erblicken, dass das Beobachtungsrohr von dem Erhitzungsgefäss vollständig getrennt ist. Während bei Pulfrich die brechenden Kanten

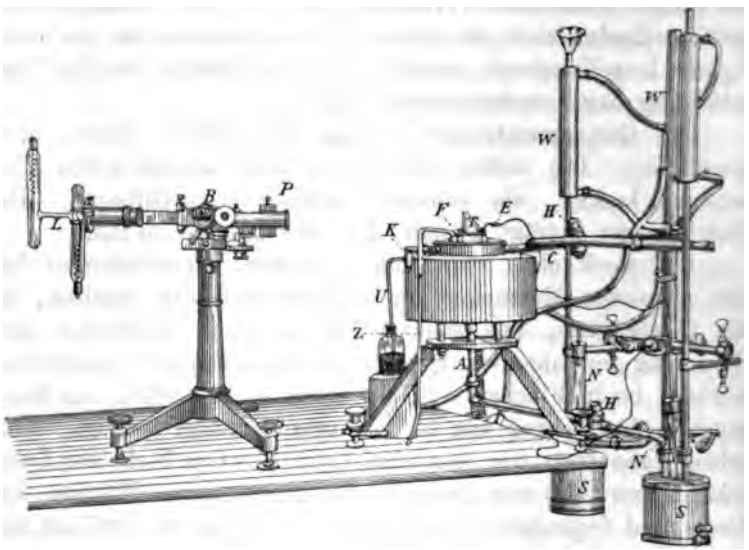


Fig. 3.

der das Licht zerlegenden Prismen horizontal genau über dem Erhitzungsgefäss gelegen sind, sind sie (*P* in Fig. 3) bei dem hier benutzten Apparate vertical angeordnet. Erst 40 cm nach Austritt aus den brechenden Prismen fällt der Lichtstrahl auf ein total reflectirendes Prisma *T*, welches ihn senkrecht nach unten auf den Interferenzapparat leitet.

c) Das Erhitzungsgefäss.

Das Erhitzungsgefäss, in Fig. 4 besonders dargestellt (in Fig. 3 ist nur dessen oberer aus der äusseren Umpackung herausragender Teil zu sehen), ist ein doppelwandiges cylindrisches Gefäss mit doppeltem Boden und Deckel von ins-

gesamt 13 cm Höhe und 14 cm Durchmesser. Der Hohlraum, in welchem der Interferenzapparat auf einem Kupfertischchen *M* steht, ist bei einem Durchmesser von $8^1/_2$ cm 8 cm hoch.

Die Heizung des Gefässes geschieht durch Dampf, welcher durch eine Oeffnung *A* in der Mitte des Gefässes von unten eintritt, den cylindrischen Mantel des Gefässes durchströmt und von da durch ein Kniestück *K* in den Deckel des Gefässes

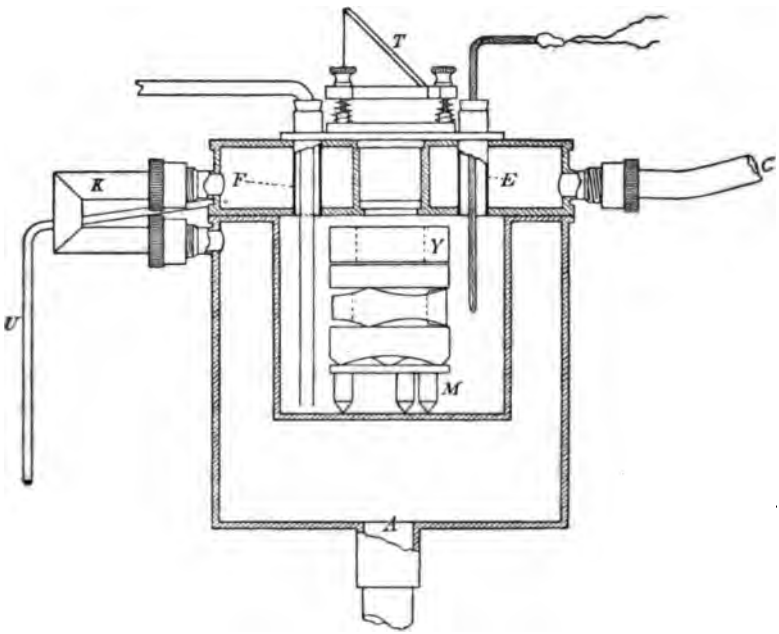


Fig. 4.

eintritt. Aus diesem wird der Dampf durch den Stutzen *C* wieder abgeführt. Ausser zwei cylindrischen etwa 1 cm weiten Röhren *E* und *F*, die besonderen, später zu erwähnenden Zwecken dienen, die während des Versuches aber geschlossen sind, ist der Deckel nur noch in der Mitte durch eine etwa 2 cm weite cylindrische Röhre durchsetzt. Diese Oeffnung, die oben und unten durch enganschliessende Glasplatten abgedeckt ist, ermöglichen den Ein- und Austritt des Lichtstrahles zum Interferenzapparat.

Der Hohlraum des Erhitzungsgefässes ist somit ein fast vollständig von Dampf umflossener Raum, für dessen Temperaturconstanz bei genügend langer Dauer des Versuches alle Vorbedingungen gegeben sind. Thatsächlich liessen besonders angestellte Beobachtungen erkennen, dass eine Temperaturdifferenz im Hohlraum zwischen oben und unten nicht vorhanden war, auch betrug der Temperaturabfall zwischen der Dampferzeugungsstelle und dem geheizten Hohlraum stets nur wenige Hundertelgrade. — Zum Schutz gegen Wärmeverluste war das ganze Erhitzungsgefäss in Schafwolle bez. in Watte eingepackt.

Die Entwickelung des Dampfes geschah in cylindrischen, durch eine Umpackung gegen Wärmeverluste geschützten Metallgefässen *S S* (Fig. 3), denen der Dampf nach Austritt aus dem Erhitzungsgefäss durch einen Rückflusskühler *W W* wieder zugeführt wurde. Trotz der stets geringen Flüssigkeitsmenge konnte daher die Erhitzung ohne jede Unterbrechung während der Dauer eines Versuches — sechs Stunden und mehr — aufrecht erhalten werden.

Um auf bequeme Weise von einer Dampftemperatur auf eine andere übergehen zu können, vor allen Dingen aber um bei einem solchen Uebergang eine Erschütterung des ganzen Aufbaues nach Möglichkeit zu vermeiden, sind zwei Dampfentwickelungsgefässe mit Rückflusskühler vorgesehen, von denen nach Belieben das eine oder das andere nach Umlegen der Dreiwegehähne *H H* mit dem Erhitzungsgefässe verbunden werden konnte. Allerdings vollzog sich dieser Uebergang nicht ganz so einfach, wie es auf den ersten Blick erscheint. Denn die von einer Siedeperiode verbliebenen Flüssigkeitsreste genügten, um den Siedepunkt der zweiten Flüssigkeit in einer die Beobachtungen störenden Weise inconstant zu machen. Es erwies sich darum als nötig, bei Uebergang auf eine neue Flüssigkeit die Spuren der zuvor benutzten Flüssigkeit durch den Dampf der zweiten auszuwaschen. Zur schnelleren Erreichung dieses Zieles konnte durch ein Röhrchen *U*, das unter Quecksilberverschluss stand, aus dem Deckel des Erhitzungsgefässes, wo sich der überwiegend grösste Flüssigkeitssack bildete, Condensflüssigkeit abgezapft werden.

d) Temperaturmessung.

Die Messung der Temperatur durch Quecksilberthermometer, deren Gefässe sich im Hohlraum des Erhitzungsgefässes neben dem Interferenzapparate befanden, musste insonderheit wegen des nicht streng in Rechnung zu ziehenden herausragenden Fadens aufgegeben werden. Die Quecksilberthermometer wurden daher in den Dampfentwickelungsraum verlegt, indem man durch aufgesetzte Glasröhren NN die freihängenden Thermometer ganz in den Dampfraum eintauchen liess. Die Ablesung erfolgte dann mit Hülfe eines Fernrohres. Die auch bei anderen Arbeiten oft unangenehm empfundene Unbequemlichkeit, dass im Wasserdampf hängende Thermometer durch Beschlagen der Instrumente selbst, sowie der Gefässwände unablesbar werden, wurde dadurch vermieden, dass man vor jedem Versuch die Thermometer und das Innere der Glasröhren NN mit einer Lösung von übermangansaurem oder chromsaurem Kali kräftig putzte.

Zur Bestimmung des Temperaturunterschiedes zwischen dem Dampfentwickelungsraum und dem Hohlraum des Erhitzungsgefässes, der, wie schon oben bemerkt, stets nur wenige Hundertelgrade betrug, diente ein Thermoelement Eisen-Constantan in Verbindung mit einem Siemens & Halske'schen Galvanometer nach Desprez-d'Arsonval. Um die Thermokraft in bequemer Weise in Temperaturgrade umzuwandeln, wurde jedesmal der Ausschlag des Galvanometers bestimmt, welcher einer durch Abzweigung von einem Accumulator gewonnenen bekannten elektromotorischen Kraft entsprach. Diese letztere wurde auf Grund der Versuche von Jäger und Diesselhorst[1]) so gewählt, dass sie bis auf eine Correctionsgrösse stets der Thermokraft eines Eisen-Constantan-Thermoelementes bei 1^0 Temperaturdifferenz gleich war.

Um etwaigen Inhomogenitätsströmen im Thermoelemente Rechnung zu tragen, wurden beide Lötstellen nach jedem Versuche im Dampfentwickelungsraume derart vereinigt, dass sie

1) W. Jäger u. H. Diesselhorst, Wiss. Abh. der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 3. p. 309. 1900. Bei der Einrichtung der elektrischen Temperaturmessungen bin ich Hrn. Diesselhorst für wertvolle Ratschläge zu Dank verpflichtet.

unter den gleichen Bedingungen wie bei der Messung selbst sich in unmittelbarster Nähe befanden. Zu diesem Zwecke war an dem Dampfentwickelungsgefässe ein seitlicher Stutzen vorgesehen, in welchen die Lötstelle, die während der Beobachtung bei *E* im Erhitzungsgefässe steckte, genau ebenso im Kork steckend, wie vorher, eingeführt wurde. Die andere Lötstelle, welche neben dem Thermometer angeordnet war, verblieb in ihrer Lage.

Die bei den Temperaturen 56° und 100° benutzten Quecksilberthermometer, aus Jenaer Glas 59^{III} verfertigt, waren nur mit einer kurzen, über 2—3 Grade gehenden Teilung in 0,1° versehen. Ausserdem trugen sie nach Zwischenschaltung einer Erweiterung eine kurze Teilung in der Nähe des Nullpunktes. Die Thermometer waren in der Nähe ihrer Benutzungstemperatur durch Hrn. Grützmacher in der II. Abth. der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von Grad zu Grad auf die Wasserstoffscale bezogen. Der Eispunkt wurde während der Versuche häufig controlirt; in seinem Gange wurden nennenswerte Schwankungen nicht beobachtet, auch ergaben sich für etwaiges Abdestilliren von Quecksilber keine Anhaltspunkte.

Das bei Zimmertemperatur benutzte Thermometer aus 59^{III} war durch Calibrirung und Vergleichung an mehreren Punkten gleichfalls an die Scale des Wasserstoffthermometers angeschlossen. Auch dieses Thermometer befand sich in einem der Dampfentwickelungsgefässe, welches mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt war. Auch in diesem Falle wurde die Temperaturdifferenz zwischen dem Orte des Quecksilberthermometers und des Quarzes durch das Thermoelement bestimmt. Diese Art der Messung wurde hier ebenfalls vorgezogen, weil das Thermoelement den Temperaturänderungen schneller folgt als das Quecksilberthermometer. Auch bei Zimmertemperatur hielt sich die Temperatur des Luftraumes im Erhitzungsgefäss während einer Messung innerhalb sehr enger Grenzen bis auf wenige Hundertelgrade constant.

e) Der Luftraum.

Die Verschiebung des Interferenzstreifensystems ist ausser von der geometrischen Aenderung des von den spiegelnden

Flächen eingeschlossenen Luftraumes noch von der Dichte, sowie von etwaigen Verunreinigungen dieser Luft abhängig. Um die letzteren nach Möglichkeit auszuschliessen, war in die Oeffnung *F* im Deckel des Erhitzungsgefässes ein Glasrohr bis auf den Boden des Hohlraumes eingeführt, dessen freies Ende durch einen Schlauch mit der Luftpumpe verbunden war. Lüftete man dann den das Thermoelement umschliessenden Kork in *E*, so wurde nach Inbetriebsetzung der Pumpe frische Luft durch den Hohlraum gesaugt. Solche Zuführung frischer Luft geschah vor jeder Beobachtungsreihe; die Beobachtung erfolgte möglichst bald nach dieser Operation, sobald das gestörte Temperaturgleichgewicht wiederhergestellt war.

Das in *F* eingeführte Glasrohr vermittelte ferner während der Beobachtung, nachdem die Verbindung mit der Pumpe gelöst war, die Verbindung des Hohlraumes mit der Aussenluft. Es erübrigte sich dadurch eine besondere Druckmessung für das Innere des Hohlraumes, vielmehr konnte der in ihm herrschende Druck dem Atmosphärendrucke gleichgesetzt werden.

Die durch *E* während des Saugens eintretende Luft wurde ursprünglich der Zimmerluft entnommen. Bei der letzten Beobachtungsreihe wurde die Ersatzluft durch ein Bleirohr aus dem Garten zugeführt, nachdem sie vor ihrem Eintritt in das Erhitzungsgefäss noch zwecks Trocknung eine teilweise mit Schwefelsäure gefüllte Flasche passirt hatte.

Die Versuche.

Ausser bei Zimmertemperatur wurden die Versuche beim Siedepunkt des Wasserdampfes sowie des Acetons (56—57°) angestellt. Die Anordnung war so getroffen, dass jede Beobachtung bei 100° bez. bei 56° von zwei Beobachtungen bei Zimmertemperatur eingeschlossen war, um über eventuelle dauernde Verschiebungen, die während der Erhitzung eingetreten waren, Aufschluss zu erhalten.

Die ersten Versuche nach dieser Richtung waren wenig zufriedenstellend. Das Streifensystem erlitt nach jeder Erwärmung eine bald grössere, bald kleinere Verschiebung. Der Grund hierfür kann in zwei Erscheinungen gesucht werden. Einmal ist denkbar, dass bei Montirung des Quarzsystems

zwischen den Auflageflächen des Ringes und der Deck- bez. Grundplatte Luftreste verbleiben, welche erst allmählich durch Erwärmungen des Systems verschwinden. Dann aber ist denkbar, dass die Verschiebungen durch ungleichmässige Temperaturänderungen beim Anheizen oder Abkühlen hervorgerufen werden.

Auf den ersten Anblick scheint die zweite Erklärungsweise die wahrscheinlichste zu sein, um so mehr, als in der dauernden Verschiebung des Streifensystems ein beginnender Stillstand nicht zu erkennen war. Dass aber auch wohl sicher die erstere Erklärungsweise mitspricht, geht nicht nur aus dem veränderten Aussehen der Auflageflächen vor und nach der Erwärmung hervor, sondern auch daraus, dass nach einem Erwärmen trotz vorheriger sorgfältiger Reinigung das System an den Auflageflächen des Ringes weit fester haftete als bei der Montirung, eine Beobachtung, die mir Hr. Reimerdes von seinen Versuchen her mündlich bestätigte.

Am wahrscheinlichsten ist es daher, dass beide Ursachen für die dauernde Streifenverschiebung nebeneinander bestehen. Zur Vermeidung dieser Störung wurde zunächst versucht, die Deck- und Bodenplatte durch federnde Fassungen mit leichtem Druck auf den Quarzring aufzupressen; indessen zeigte es sich unmöglich, den Druck auf die drei Auflageflächen gleichmässig zu verteilen. Dagegen ergab eine directe Beschwerung der Quarzplatte mittels eines ringförmigen Gewichtes (*J* in Fig. 4) — ringförmig, um dem Strahlengang kein Hindernis zu bieten — ein zufriedenstellendes Resultat. Beobachtete man die Vorsicht, vor dem Versuch das System erst abwechselnd mehrfach auf 100° zu erwärmen und wieder abzukühlen, so waren dauernde Verschiebungen des Streifensystems so gut wie vollständig vermieden.

Zu den Messungen wurden ausschliesslich die eine gelbe ($\lambda/2 = 0{,}2895\ \mu$), sowie die grüne ($\lambda/2 = 0{,}2730\ \mu$) Quecksilberlinie benutzt. Beobachtungen mit der violetten Quecksilberlinie waren wegen ihrer geringen Helligkeit unausführbar. Ebenso fielen auch die Wasserstofflinien fort, weil sie bei dem grossen Gangunterschied der absoluten Bestimmung überhaupt keine Interferenzen mehr ergeben.

Aus diesem Grunde war die bei relativen Messungen bequeme Abbe'sche Methode, die Anzahl der ganzen durch das

Gesichtsfeld gewanderten Streifenabstände aus der Beobachtung in mehreren Wellenlängen zu erschliessen, hier nicht sicher genug und man musste die Wanderung eines Streifensystems durch directes Zählen der passirenden Streifen bei der Erwärmung genau verfolgen.

Die mikrometrische Einstellung erfolgte im Hin- und Rückgang auf die feste Marke, das Silberscheibchen, und auf drei benachbarte Interferenzstreifen. Da die letzteren in ziemlich vollkommenem Maasse äquidistant waren, so konnte man Abweichungen in den Einstellungen als Beobachtungsfehler auffassen, und die Lage des Scheibchens, natürlich im richtigen Sinne, je nachdem bei der Erwärmung das Streifensystem sich nach rechts oder links verschob, gegen das Mittel in Teilen des Intervalles berechnen. — Das folgende Beispiel einer Messung an den grünen Streifen möge das Gesagte illustriren.

12. Juli 1902 (Zimmertemperatur).

(Streifen wandern beim Erwärmen nach kleinen Zahlen.)

	Hingang	Rückgang	Mittel	Streifenmittel	Intervall
1. Streifen:	0,22	0,28	0,25	—	3,54
2. Streifen;	3,80	3,78	3,79	—	
Scheibchen:	4,79	4,83	4,81	3,78	3,52
3. Streifen:	7,32	7,30	7,31	—	
					Mittel 3,53

Somit Lage des Scheibchens zwischen den beiden ihm benachbarten Streifen

$$\frac{4{,}81-3{,}78}{3{,}53} = \frac{1{,}03}{3{,}53} = 0{,}292.$$

Bezeichnet man das vorstehende Beispiel als eine „Einstellung in Grün", so setzt sich jede Beobachtung bei Zimmertemperatur aus folgenden Einzelheiten zusammen: 1. Temperaturbestimmung (aus Quecksilberthermometer und Thermoelement), 2. Einstellung in Gelb, 3. Einstellung in Grün, 4. Temperaturbestimmung, 5. Einstellung in Grün, 6. Einstellung in Gelb, 7. Temperaturbestimmung.

Die Beobachtungen bei 56° und 100° haben die doppelte Anzahl Einzeleinstellungen. Auf diese Weise ergeben sich die nachstehenden Mittelwerte:

1. Reihe.

Zeit (1902)	Temperatur	Druck mm	Gelb	Grün
26. V. 10h 22—10h 37	16,26°	764,40	0,958	0,[illegible]
26. V. 2 59— 3 24	56,24	763,15	14,777	15,[illegible]
27. V. 12 15—12 29	17,25	760,83	1,131	1,[illegible]
28. V. 10 28—10 43	16,67	756,96	0,957	0,[illegible]
28. V. 2 57— 3 28	55,95	755,80	14,511	15,[illegible]
29. V. 2 01— 2 15	17,61	755,51	1,137	1,[illegible]
2. VI. 9 36— 9 51	18,13	760,65	1,441	1,411
2. VI. 2 15— 2 45	99,96	760,70	31,744	32,[illegible]
11. VI. 1 56— 2 12	18,11	755,96	1,292	1,281

2. Reihe.

17. VI. 9h 52—10h 9	17,51°	756,59	0,865	0,845
17. VI. 2 24— 2 58	99,84	756,82	30,981	32,[illegible]
18. VI. 2 48— 3 3	17,87	758,76	0,447	0,434
19. VI. 9 44— 9 57	17,48	758,56	0,362	0,331
19. VI. 2 52— 3 19	56,13	756,90	13,776	14,545
20. VI. 1 42— 1 58	17,55	750,95	0,244	0,174
21. VI. 10 25—10 42	17,23	752,78	0,206	0,133
21. VI. 2 40— 3 10	55,92	753,93	13,642	14,401
23. VI. 2 11— 2 27	17,40	760,14	0,405	0,345
24. VI. 9 53—10 10	17,34	760,70	0,380	0,288
24. VI. 2 15— 2 44	99,99	761,38	30,945	32,715
25. VI. 2 41— 2 56	17,74	764,96	0,483	0,431

3. Reihe.

3. VII. 9h 39— 9h 58	18,89°	763,27	0,701	0,687
3. VII. 2 20— 3 18[1])	100,04	763,67	30,768	32,551
4. VII. 12 10—12 25	18,96	764,37	0,662	0,630
5. VII. 10 0—10 15	18,72	759,01	0,517	0,469
5. VII. 2 20— 2 47	56,17	758,19	13,551	14,311
7. VII. 9 56—10 11	18,51	761,41	0,479	0,443
7. VII. 10 11—10 25	18,54	761,31	0,494	0,465
7. VII. 2 32— 2 57	56,16	759,27	13,569	14,323
8. VII. 2 12— 2 26	18,80	759,07	0,543	0,502
11. VII. 10 11—10 25	18,31	744,63	0,118	0,100
11. VII. 2 52— 3 20	99,38	746,51	30,255	32,028
12. VII. 1 48— 2 1	18,32	759,09	0,337	0,290

Zu bemerken ist, dass der Interferenzapparat sowohl zwischen der ersten und zweiten, wie zwischen der zweiten

1 Doppelreihe.

und dritten Reihe vollständig neu aufgebaut wurde, dass also alle drei Reihen insofern voneinander unabhängig sind. Zwischen der zweiten und dritten Reihe ist ferner die schon oben erwähnte Anordnung getroffen, welche erlaubt, den Hohlraum des Erhitzungsgefässes mit frischer trockener, dem Garten entnommener Luft zu füllen.

Zur weiteren Reduction der experimentell gewonnenen Resultate benutzen wir die von Pulfrich[1]) für die Differenz zweier Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenem Barometerstand angegebene Correctionsgrösse

$$k = -\frac{2d}{\lambda}(n_2 - n_1),$$

wo d die Dicke der Luftschicht, λ die Wellenlänge und n_2 bez. n_1 die Brechungsindices der Luft bei der höheren (t_2) bez. tieferen (t_1) Beobachtungstemperatur unter den Drucken p_2 und p_1 bedeuten.

Die Anwendbarkeit dieser Formel setzt voraus, dass wir es mit Luft ohne Verunreinigungen zu thun gehabt haben. Ob diese Bedingung erfüllt ist, dafür könnten für die erste und zweite Reihe Zweifel bestehen, weil die Erneuerungsluft beim Durchsaugen dem Beobachtungszimmer entnommen wurde. Indessen, mögen solche Verunreinigungen wirklich in geringem Grade angenommen werden, so werden sie doch nur proportional ihrem procentischen Betrage das Correctionsglied k beeinflussen, welches zwischen Zimmertemperatur und 100° nur etwa drei Streifenintervalle beträgt. Am meisten dürfte als Verunreinigung der Luft noch Wasserdampf in Frage kommen, der aber das Resultat schon deswegen nicht merklich fälscht, weil er fast den gleichen Brechungsexponenten wie Luft besitzt.

Von allen diesen Einflüssen ist aber die dritte Reihe, bei welcher dem Erhitzungsgefässe vor jeder Beobachtung trockene Luft aus dem Garten zugeführt wurde, frei und die Uebereinstimmung dieser Reihe mit den beiden ersten dürfte auch für diese ein ausreichender Beweis für das Nichtvorhandensein störender Verunreinigungen sein.

Die Pulfrich'sche Formel für k ist eine Reductionsformel für die Differenz zweier Beobachtungen. Um nicht nur die

1) C. Pulfrich, l. c. p. 452.

Differenzen, sondern auch die Einzelbeobachtungen miteinander vergleichbar zu machen, setzen wir $n_1 = 1$, dann drückt

$$k = -\frac{2d}{\lambda}(n_{t,p} - 1)$$

die Reduction des bei der Temperatur t und dem Druck p gewonnenen Beobachtungsresultates auf den leeren Raum aus.

Zur Berechnung von $n_{t,p} - 1$ gehen wir mit Pulfrich auf den Satz vom constanten Refractionsvermögen $n - 1/d = \text{const.}$ zurück, dem man zu diesem Zweck die Form

$$n_{t,p} - 1 = (n - 1)\frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{b}{760}$$

giebt, wo n den Brechungsindex der Luft für 0° und 760 mm Druck bezeichnet. Setzt man diesen Wert ein, so wird:

$$k = -\frac{2d}{\lambda}(n - 1)\frac{1}{760} \cdot \frac{b}{1 + \alpha t}.$$

Setzt man hierin den in erster Annäherung gültigen Wert

$$d = 14574$$

ein, ferner

$$\text{für Hg gelb: } n - 1 = 0{,}000\,294\,89,$$
$$\frac{\lambda}{2} = 0{,}2895\,\mu,$$
$$\text{für Hg grün: } n - 1 = 0{,}000\,295\,46,$$
$$\frac{\lambda}{2} = 0{,}2730\,\mu,$$

so wird

$$\text{für Hg gelb: } k = -\,0{,}019\,533\,\frac{b}{1 + \alpha t},$$
$$\text{für Hg grün: } k = -\,0{,}020\,754\,\frac{b}{1 + \alpha t}.$$

Mit der letzteren Formel berechnen sich beispielsweise die Correctionen für die beiden Beobachtungen in Grün am 11. Juli 1902 zu − 14,481 und − 11,353, sodass die auf den leeren Raum bezogenen Ablesungen werden, bez.:

$$0{,}100 - 14{,}481 = -\,14{,}381,$$
$$32{,}028 - 11{,}353 = +\,20{,}675.$$

Um endlich alle Beobachtungen direct miteinander vergleichbar zu machen und die Schlussrechnung einfacher zu

gestalten, sind alle gewonnenen Einzelresultate auf runde Temperaturen, nämlich bez. auf die Temperaturen 16°, 56° und 100° reducirt.

Man bediente sich hierzu der Formel von Benoit für die absolute Ausdehnung des Quarzes

$$l_t = l_0(1 + 7{,}161 \,.\, 10^{-6} \,.\, t + 0{,}00801 \,.\, 10^{-6} \,.\, t^2),$$

welche für $d = 14{,}574$ mm für die Höhe des Quarzringes folgende Reductionen ergiebt:

	Gelb	Grün	
15°	+ 0,373	+ 0,395	Streifenintervalle
16	0,000	0,000	„
17	− 0,374	− 0,396	„
18	− 0,749	− 0,794	„
55°	+ 0,405	+ 0,430	„
56	0,000	0,000	„
99°	+ 0,441	+ 0,468	„
100	0,000	0,000	„
101	− 0,442	− 0,468	„

Aus dieser Tabelle ergeben sich wieder für die beiden Werte in Grün am 11. Juli 1902 die Correctionen − 0,917 und + 0,290, sodass die reducirten Lagen des Scheibchens bei 16° bez. 100° werden

$$-14{,}381 - 0{,}917 = -15{,}298,$$
$$+20{,}675 + 0{,}290 = +20{,}965.$$

Um negative Werte zu vermeiden, fügen wir beiden Werten die Zahl 16 hinzu, und erhalten schliesslich die Zahlen

$$+ 0{,}702,$$
$$+ 36{,}965.$$

Die folgende Tabelle (p. 852) giebt in der zweiten und dritten Columne für alle Beobachtungen die in dieser Weise auf runde Temperaturen reducirten Werte. In der vierten und fünften Columne sind dann die Werte für 16° vor und nach einer Beobachtung bei höherer Temperatur gemittelt und ferner in je zwei weiteren Columnen die Differenzen, d. h. also die Ausdehnung des Quarzringes zwischen 16° und 56° bez. zwischen 16° und 100° zunächst in Streifenintervallen, dann

unter Zugrundelegung der Wellenlängen $\lambda/2 = 0{,}2895$ und $\lambda/2 = 0{,}2730$ in μ hingeschrieben. In der zehnten Columne ist endlich das Mittel aus Gelb und Grün gebildet.

	Temperatur Grad	Reducirte Lage des Silberscheibchens Gelb	Grün	Mittel bei 16° Gelb	Grün	Differenz in Streifenintervallen Gelb	Grün	Differenz in μ Gelb	Grün	Mittel
1. Reihe	16	0,770	0,825							
	56	16,323	17,295	0,728	0,785	15,595	16,510	4,515	4,507	4,511
	16	0,686	0,745							
	16	0,771	0,791							
	56	16,282	17,258	0,721	0,765	15,561	16,493	4,505	4,508	4,506
	16	0,671	0,740							
	16	0,711	0,763							
	100	34,891	36,995	0,683	0,748	34,208	36,247	9,903	9,895	9,899
	16	0,656	0,733							
2. Reihe	16	0,914	0,992							
	100	35,183	37,266	0,876	0,953	34,307	36,313	9,933	9,913	9,923
	16	0,838	0,914							
	16	0,884	0,941							
	56	16,463	17,464	0,883	0,929	15,580	16,535	4,510	4,514	4,512
	16	0,883	0,917							
	16	0,915	0,951							
	56	16,454	17,452	0,919	0,956	15,535	16,496	4,497	4,503	4,500
	16	0,924	0,962							
	16	0,907	0,914							
	100	35,069	37,161	0,854	0,874	34,215	36,287	9,905	9,906	9,905
	16	0,802	0,834							
3. Reihe	16	0,675	0,725							
	100	34,839	36,939	0,634	0,674	34,205	36,265	9,902	9,900	9,901
	16	0,593	0,623							
	16	0,625	0,648							
	56	16,202	17,191	0,618	0,648	15,584	16,543	4,512	4,516	4,514
	16	0,611	0,648							
	16	0,619	0,663							
	56	16,207	17,189	0,621	0,658	15,586	16,531	4,512	4,518	4,512
	16	0,623	0,653							
	16	0,623	0,702							
	100	34,844	36,965	0,598	0,654	34,246	36,311	9,914	9,913	9,913
	16	0,574	0,607							

Bildet man aus den gleichartigen Beobachtungen jeder Reihe die Mittel, so ergiebt sich die Ausdehnung des Quarzringes

	zwischen 16° und 56°	zwischen 16° und 100°
aus der 1. Reihe	4,507 μ	9,899 μ [1])
„ „ 2. „	4,506	9,914
„ „ 3. „	4,513	9,907
Mittel	4,509 μ	9,908 μ

Diese beiden Werte lassen sich durch die quadratische Form

$$0{,}10417\,t + 0{,}0001188\,t^2$$

darstellen. Verbindet man dies mit der von Hrn. A. Leman gemessenen Höhe des Quarzringes $d = 14{,}582$ mm, so wird endlich die Ausdehnung des Quarzringes und damit die Ausdehnung des Quarzes in Richtung seiner Axe

$$l_t = l_0(1 + 7{,}144 \,.\, 10^{-6} \,.\, t + 0{,}00815 \,.\, 10^{-6} \,.\, t^2).$$

Vergleicht man diesen Wert mit den bisher gefundenen Werten für die Ausdehnung des Quarzes

Fizeau: $l_t = l_0(1 + 7{,}10 \;\; .10^{-6} \,.\, t + 0{,}00885 \,.\, 10^{-6} \,.\, t^2)$,

Benoit: $l_t = l_0(1 + 7{,}161 \,.\, 10^{-6} \,.\, t + 0{,}00801 \,.\, 10^{-6} \,.\, t^2)$,

Reimerdes: $l_t = l_0(1 + 6{,}925 \,.\, 10^{-6} \,.\, t + 0{,}00819 \,.\, 10^{-6} \,.\, t^2)$,

so ergiebt er eine sehr nahe Uebereinstimmung mit dem Benoit'schen Resultate. Die Abweichung entspricht zwischen 0° und 100° einer Temperaturdifferenz von 0,04°, welche für die Mitteltemperatur auf 0,06° ansteigt. Die pro 1 m berechneten Ausdehnungen betragen

	zwischen 0° und 50°	zwischen 0° und 100°
Benoit	378,1 μ	796,2 μ
Scheel	377,6	795,9

1) Mit dem halben Gewicht.

(Eingegangen 22. August 1902.)

6. *Ueber die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern;* *von Franz Streintz.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse 111. (IIa.) März 1902.)

II. Mitteilung.

Die Leitfähigkeit von Metalloxyden und Metallsulfiden.

In der ersten Mitteilung[1]) wurden Versuche beschrieben die sich auf das Leitvermögen pulverförmiger Elemente, und zwar von Platinmohr und von Kohlenstoff in seinen leitenden Modificationen als gereinigter Russ, Graphit und Gaskohle erstreckten. Die Pulver standen während der Untersuchung unter sehr hohen Drucken. Es geschah dies zu dem Zwecke, ihre Bestandteile sowohl untereinander, als auch mit den metallischen Ableitungen möglichst innig zu verbinden. Inwiefern dadurch der Einfluss ihres physikalischen Zustandes, der in der bekannten Kohärenerscheinung zur Geltung kommt, beseitigt worden ist, geht daraus hervor, dass sich Platinmohr von dem Drahte in Bezug auf den Temperaturcoefficienten wenigstens qualitativ nicht mehr unterschied. Auch Graphitpulver verhielt sich zur Temperatur ganz ähnlich wie das feste Material. Damit schien also die Vorbedingung zur Untersuchung von Metallverbindungen, die sich von ihrer Darstellung her meist im Zustande feiner amorpher Pulver befinden, gegeben.

Für die Untersuchung stand reiches Material zur Verfügung. Es wurde zunächst in zwei Gruppen geschieden, in Leiter und Nichtleiter. Dabei stellte es sich heraus, dass alle hellen — weissen, gelben, roten, grauen — Pulver bei normaler Temperatur die Elektricität nicht leiten. Damit dürfte einer Forderung der elektromagnetischen Lichttheorie entsprochen sein. Es finden sich aber auch unter den dunkel-

1) F. Streintz, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 109. (IIa) p. 345. 1900; Ann. d. Phys. 3. p. 1. 1900.

farbigen — schwarzen, braunen, dunkelgrauen — Pulvern ziemlich viele, die, wenigstens unter den gewöhnlichen Verhältnissen, zu den Nichtleitern zu zählen sind. Dadurch wird die Zahl der Leiter unter den genannten Metallverbindungen eine ziemlich beschränkte.

Verbesserung der Methode. Herstellung von Stiften aus Leitern. Schwierigkeiten der Untersuchung.

Die Untersuchung wurde zum Teil in derselben Weise geführt, wie sie für Platin und Kohlenstoff in Anwendung kam. Nur die Presse erhielt eine Umgestaltung. Fig. 1 stellt die neue Form in $^1/_2$ der natürlichen Grösse vor. Der nadelförmige Pressstempel war von einer entsprechenden Führung umgeben, um ein Zerbrechen zu vermeiden, ausserdem befand sich zwischen Stempel und Schraube eine Stahlfeder (*F*) eingeschaltet, die aus einem aufgefraisten massiven Stahlcylinder bestand. Sie hatte den Zweck, den Druck auszugleichen, wenn die im Hartgummicylinder befindliche Substanz in die Kältemischung getaucht wurde und sich zusammenzog. Unter der Stahlfeder, sowie unter dem oberen Querbalken der Presse befanden sich Hartgummistücke (*H*), die verhindern sollten, dass die Stahlfeder durch Wärmeableitung nach unten zu stark abgekühlt wurde. Bei den Versuchen wurde dafür Sorge getragen, dass die Presse nur bis zum oberen Rande des Hartgummibehälters in die Kältemischung tauchte.

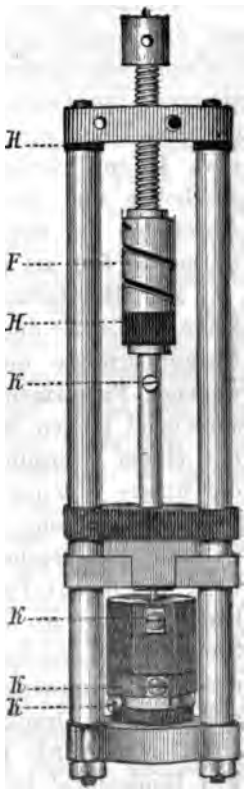


Fig. 1.

Häufig war es notwendig, das Verhalten der Körper bei Temperaturen zu beobachten, bei denen der Hartgummi nicht mehr Stand hält. Da alle Bemühungen scheiterten, andere isolirende Substanzen, die neben dem hohen Druck auch höhere Temperaturen vertragen, als Behälter zu verwenden,

so wurde versucht, unter Anwendung von sehr grossen Drucken cylindrische Stäbe aus den Pulvern zu erhalten. Dazu wurden Pressformen in folgender Weise hergestellt. Ein massiver Kreiscylinder aus Stahl von ungefähr 10 cm Höhe und 4 cm Stärke wurde der Länge nach in drei gleiche Sectionen zersägt, worauf jede der erhaltenen Schnittflächen der einen Section auf die entsprechende der benachbarten Section sorgfältig angeschliffen wurde. Nachdem mittels Lot die Sectionen wieder zum Cylinder vereinigt waren, wurde durch ihn mit dem Kanonenbohrer ein conaxialer Canal gebohrt, der dann zur Aufnahme der Pulver zu dienen hatte. Der Canal wurde auf das sorgfältigste ausgeschliffen; es erfolgte nun die Herstellung verschieden langer, dem Canal angepasster Pressstempel, die Glashärte erhielten. Ein Stahlmantel von der gleichen Höhe wie der Cylinder und einem Durchmesser von etwa 10 cm wurde über die vom Lote befreiten Sectionen geschoben und durch mehrere Schrauben, die in geeigneten Abständen in entsprechender Gegenüberstellung angebracht waren, so fest als möglich mit ihnen verbunden.

Zur Herstellung der Stäbe wurde zunächst das untere Ende des Canals durch einen kurzen Pressstempel abgeschlossen. Darauf erfolgte die Füllung des Canals mit der vorher gewogenen Pulvermenge. Nun schob man von oben einen entsprechend langen Stempel in den Canal und presste das Pulver mit einem Schraubstocke mässig zusammen. Endlich wurde der untere Stempel durch einen ebenfalls geeignet langen ersetzt, sodass die Pressstempel auf beiden Seiten aus dem Cylinder entsprechend herausragten. Damit waren die Vorbereitungen zur Pressung gegeben. Meist trat eine hydraulische Presse in Verwendung; sie wirkte derart, dass die Stempel von beiden Seiten gleichmässig in den Cylinder eindrangen. Nach einer Schätzung beliefen sich die in Anwendung gekommenen Drucke auf 10,000—13,000 Atmosphären. Unter Umständen wurde bei Temperaturen von 200—300° gepresst. Ein Bindemittel kam niemals in Verwendung.

Es ergab sich als merkwürdige Regel, dass *nur die Pulver von Leitern gut zusammenhängende Stifte von metallischem Glanz und metallischer Härte bildeten, während die Pulver von Nichtleitern weder Metallglanz annahmen, noch die notwendige Cohäsion*

besassen. So war es z. B. vergeblich, Kupferoxyd oder Nickeloxyd, beide dunkelfarbige Verbindungen, in Formen zu bringen. Aber bereits aus dem ziemlich schlecht leitenden Russ liessen sich kurze Stäbchen von lebhaftem Oberflächenglanz herstellen. Aus Nickelsulfid und dem amorphen Bleisulfid konnten nur sehr gebrechliche Stifte von ziemlich mattem Glanz gebildet werden, und in der That ist auch das Leitvermögen dieser Körper bei gewöhnlicher Temperatur zwar noch gut nachweisbar, aber doch schon sehr gering. Eine Ausnahme von der Regel konnte nicht gefunden werden. Es ist also die Leitfähigkeit der Pulver eine Function ihrer Cohärenz.

Notwendig war es, die Pulver in möglichst fein verteilter Form zu besitzen. Diese Bedingung war grossenteils bei jenen Pulvern erfüllt, die aus chemischen Prozessen als Niederschläge gewonnen worden waren. Die Krystalle dagegen kamen zunächst auf viele Stunden in die Kugelmühle und wurden darauf noch einem sorgfältigen Schlämmverfahren unterworfen. Trotzdem pflanzte sich der auf die Pulver ausgeübte Druck nicht wie bei einer Flüssigkeit nach allen Richtungen gleichmässig fort, was man daraus entnehmen konnte, dass in der Mitte des Stiftes eine Zone von matterem Glanze entstand. Die Mühe war vergeblich, Stifte zu erzeugen, die in den verschiedenen Querschnitten gleiche Dichte besassen. Stellt man einen Stift dadurch her, dass man ihn durch eine Reihe von Pressungen kleiner Mengen gewissermaassen aufbaut, so spalten sich die durch die Einzelpressungen entstandenen Stückchen voneinander ab. Um eine Vorstellung über den Unterschied der Dichte an den verschiedenen Stellen zu erhalten, wurde ein Stift aus Bleiglanz von 2,8 cm Länge und 0,5 cm^2 Querschnitt, dessen Enden (KK, Fig. 2) auf galvanischem Wege verkupfert waren, auf zwei Platinschneiden PP aufgelegt, die 4 mm voneinander entfernt waren und von dem einen Rande des Stiftes gegen den anderen verschoben werden konnten. Aus den Messungen von Strom und Spannung wurden die Widerstände der verschiedenen Schichten bestimmt; ihre Werte sind in die Figur eingetragen; sie schwanken zwischen 7,6 und 14,1 Ω.

Bei der Eigenschaft der Pulver, sich beim Pressen gegen die Wände des Füllcanales zu spreizen und dadurch Schichten von verschiedener Dichte zu bilden, erscheint es *ausgeschlossen,*

Präcisionswerte für den specifischen elektrischen Widerstand zu ermitteln. Man muss sich damit begnügen, das Verhalten verschiedener Substanzen untereinander zu *vergleichen* und deren *merkwürdige Beziehungen zur Temperatur* aufzudecken.

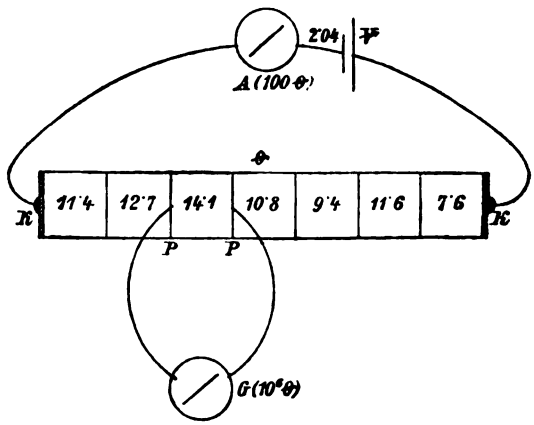


Fig. 2.

Eine weitere Schwierigkeit bot die Untersuchung dadurch, dass einige als beständig anerkannte Metallverbindungen bei höheren Temperaturen *Umwandlungen* unterliegen, die durch Polymerie oder Polymorphie hervorgerufen werden dürften. Solche Umwandlungen kommen in einer veränderten Leitfähigkeit

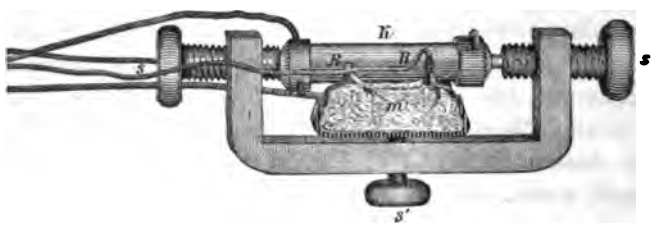


Fig. 3.

zum Ausdruck. Es entstehen *labile* Gleichgewichtszustände, die bei der grossen Hysteresis in den Körpern lange bestehen können.

Die Verbindung der Stifte mit dem Stromkreise geschah meist in der in Fig. 3 angegebenen Art. Ein starker, ⌐-förmig gebogener Messingbügel nahm zwei Schrauben (*s s*) auf, die an ihren etwas ausgehöhlten Enden mit Porzellanmasse

ausgefüllt waren. In die Masse war eine kleine Vertiefung eingedrückt, die zur Aufnahme der Spitze je eines Helmes aus Messing diente. Dieser war innen mit Platinblech gefüttert, mit einem starken Kupferdrahte in Verbindung und bedeckte ein Ende des Stiftes. Die Contacte unter den Metallen wurden durch Silberlot hergestellt. Zwischen Stift (k) und der Mitte des Bügels befand sich ein kleiner Messingbügel, der auf einem Lager von Porzellanmasse (m) zwei 1 cm voneinander abstehende Schneiden aus starkem Platinblech trug, die gleichfalls mit Kupferdrahtstücken verlötet waren. Eine Schraube (s') in der Mitte des grösseren Bügels gestattete die Schneiden an den Stift anzudrücken. So hatte also der Stift vier Zuleitungen erhalten, sodass die in der ersten Mitteilung beschriebene Methode ohne weiteres angewendet werden konnte.

Zuweilen wurden die Enden des Stiftes, um die Kupferdrähte herumgeschlungen waren, galvanisch verkupfert. Bei Stiften, die nur geringes Leitvermögen besassen, haftete der Ueberzug schlecht. In diesen Fällen wurde die metallische Verbindung durch ein Verfahren bewerkstelligt, das ich Hrn. Hofmann, Ingenieur im Charlottenburger Werk der Actiengesellschaft Siemens & Halske, verdanke. Eine Kupferlitze, die aus mehreren hundert feinen Drähten bestand, wurde mit ihrem einen Ende in eine Vertiefung der Pressstempel (vgl. p. 856) hineingesteckt, während das andere Ende auseinandergebreitet und gleichzeitig mit dem Pulver zusammengepresst wurde. Auf diesem Wege erzielte man zwar vorzüglichen und haltbaren Contact, konnte aber die wirksame Länge des Stiftes nicht ermitteln. Da aber diese Verbindungsweise nur bei jenen Pulvern in Anwendung kam, deren Verhalten zur Temperatur das wesentliche Interesse beanspruchte, so kam dieser Nachteil kaum in Betracht.

Zur Herstellung der höheren Temperaturen diente die Stromwärme, die in einer auf ein Magnesiaöfchen gewickelten Platinspirale entwickelt wurde. Der Deckel des Oefchens enthielt die entsprechenden Ausschnitte für die Zuleitungen und zur Aufnahme eines Quecksilberthermometers, das Messungen bis 560° ermöglichte.[1])

1) Hrn. P. Almstedt, Mechaniker am physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen, bin ich für die sorgfältige Herstellung

Die Messungen in flüssiger Luft wurden im physikalischen Institute der Universität Wien ausgeführt. Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich den Herren Hofrat Prof. v. Lang, Dr. v. Schweidler und Dr. Lampa für ihre gütige Unterstützung bei diesen Versuchen meinen verbindlichen Dank ausspreche.

1. Das Verhalten von Metalloxyden.

Zuerst wurden die *Superoxyde* untersucht; der Uebersichtlichkeit wegen sollen die mit ihnen gemachten Erfahrungen vorangestellt werden.

Bleisuperoxyd (PbO_2). 0,397 g des auf elektrolytischem Wege hergestellten Pulvers waren im Hartgummicylinder zu einer Säule von 1,49 cm Höhe und 0,0276 cm^2 Querschnitt zusammengepresst worden. Das specifische Gewicht der Verbindung wurde dadurch ermittelt, dass der mittlere Hohlraum W nach beendeten Versuchen mit Quecksilber ausgewogen wurde; es ergab sich zu 8,4. Nach Messungen von Kirchknopf[1]) soll festes Superoxyd ein specifisches Gewicht von 8,9—9,2 besitzen.

Die Widerstände W, X_1 und X_2 wurden in derselben Weise wie die von Platinmohr bestimmt. Unmittelbar nach dem Pressen betrug der Widerstand W bei Zimmertemperatur 0,00810 Ω, stieg im Laufe von 14 Stunden auf 0,00834, um sich in weiteren 14 Stunden nur mehr auf 0,00836 Ω zu vergrössern. Der Widerstand eines Drahtes von 1 m Länge und 1 mm^2 Querschnitt ($10^4\,\sigma$) ergiebt sich demnach zu 2,31 Ω. Das Leitvermögen von PbO_2 beträgt mithin *fast die Hälfte* von dem des Quecksilbers; es konnte keine andere Verbindung ermittelt werden, die die Elektricität ebensogut leitet. Ja, auch dem Graphit, sowohl in pulverförmig gepresster, als in fester Form ist das Superoxyd vielfach überlegen.

Für die gleichmässig dichte Ausbildung der Stromlinien bei den elektrolytischen Processen im Accumulator ist das

des elektrischen Ofens, die Construction des in Fig. 3 abgebildeten Bügels, sowie für eine Reihe von Hilfeleistungen bei Ausführung dieser Untersuchung verpflichtet.

1) A. Kirchknopf, vgl. J. F. Weyde, Elektrotechn. Zeitschr. 13. p. 657. 1892.

hervorragende Leitvermögen dieser Bleiverbindung von grosser Bedeutung. Man wird auch darauf hinweisen müssen, will man alle Merkmale aufzählen, die dem Blei die Eignung zum Accumulatormetall geben.

Der Temperaturcoefficient wurde durch Eintauchen in sublimirende Kohlensäure bestimmt. Der Widerstand fiel beim ersten Versuche von 2,31 auf 2,17 Ω in der Kältemischung, um dann wieder bei Zimmertemperatur auf 2,30 Ω zu steigen. Bei einem zweiten Versuche, der an einem anderen Tage angestellt wurde, erhielt man als entsprechende Zahlen 2,37, 2,23 und 2,39 Ω. Aus diesen beiden Versuchen ergiebt sich für das Leitvermögen von PbO_2 und seine Abhängigkeit von der Temperatur die Gleichung

$$10^4 \sigma_t' = 2{,}3\,[1 + 0{,}00065\,t].$$

Der Temperaturcoefficient ist zwar noch merklich *positiv*, steht aber noch hinter jenem von gepresstem Platinmohr (0,0015) zurück.

Mangansuperoxyd (MnO_2) zeigt ein völlig anderes Verhalten als das eben besprochene Superoxyd. Die Leitfähigkeit steht der Grössenordnung nach auf der Stufe des gereinigten Russes, der Temperaturcoefficient ist *negativ* und gross. Einige Zahlenangaben sollen die Behauptung bestätigen.

Als Stromquelle diente Gleichstrom von 6 Volt Spannung; der Vergleichswiderstand in der Brücke betrug 500 Ω. Einen Tag nach der Zusammenstellung fanden sich folgende Widerstände bei Zimmertemperatur:

$$W = 313{,}2\,\Omega, \quad X_1 = 118{,}0\,\Omega, \quad X_2 = 136{,}0\,\Omega.$$

Im weiteren Verlauf traten bei Zimmertemperatur keine wesentlichen Veränderungen ein. In der Kältemischung (−80°) ergaben die Messungen:

$$W = 456{,}0\,\Omega, \quad X_1 = 127{,}0\,\Omega, \quad X_2 = 432{,}6\,\Omega,$$

um wieder, auf Zimmertemperatur gebracht, die Werte

$$W = 325{,}2\,\Omega, \quad X_1 = 141{,}2\,\Omega, \quad X_2 = 128{,}0\,\Omega$$

anzunehmen. Auffallend ist die grosse Veränderlichkeit in den Werten von X_2, also jenes Widerstandes, der an den Pressstempel grenzt. Da möglicherweise eine chemische Umsetzung

in der an den Stempel anliegenden Superoxydschicht durch die Wirkung des Stromes eingetreten sein mochte, so wurden die Pole vertauscht. Es ergab sich bei Zimmertemperatur

$$W = 324{,}6\,\Omega, \quad X_1 = 148{,}2\,\Omega, \quad X_2 = 137{,}2\,\Omega,$$

und bei -80^0:

$$W = 456{,}0\,\Omega, \quad X_1 = 128{,}3\,\Omega, \quad X_2 = 407{,}5\,\Omega.$$

Der Widerstand X_2 hat sich somit in gleicher Weise wie vorhin verändert. Es ist möglich, dass der Widerstand an den Stellen, wo das Pulver dem grössten Drucke unterworfen ist, von der Temperatur am meisten beeinflusst wird.

Die Länge der Säule betrug 1,1 cm, ihr Querschnitt 0,02 cm², die Masse des Pulvers 0,1832 g. Daraus ergiebt sich ein specifisches Gewicht von 6,2. Der specifische Widerstand $10^4 . \sigma = 64\,000\,\Omega$ ist um ein Drittel grösser als der des gereinigten Russes, welcher zu 40 000 Ω ermittelt wurde.

Bleisuperoxydmangansuperoxyd ($PbO_2 . 4\,MnO_2$). Diese Verbindung wurde nach Angabe von Gibbs[1]) hergestellt, indem in kochende Lösung von überschüssigem $Mn(NO_3)_2$ Staub von Bleisuperoxyd eingestreut und durch längere Zeit umgerührt wurde. Das als Niederschlag erhaltene Pulver ist dunkler als seine beiden Componenten und enthält einige dunkelblaue Körnchen.

Die Widerstandsmessungen wurden mit Gleichstrom von 2 Volt angestellt. Als Vergleichswiderstand in der Brücke befanden sich 100 Ω. Bei Zimmertemperatur ergaben sich für

$$W = 35{,}9\,\Omega, \quad X_1 = 129{,}2\,\Omega, \quad X_2 = 8{,}0\,\Omega.$$

In der Kältemischung:

$$W = 31{,}1\,\Omega, \quad X_1 = 143{,}2\,\Omega, \quad X_2 = 8{,}7\,\Omega,$$

und abermals bei Zimmertemperatur:

$$W = 36{,}2\,\Omega, \quad X_1 = 140{,}0\,\Omega, \quad X_2 = 9{,}7\,\Omega.$$

Ganz ähnlich fielen die Ergebnisse bei Wiederholung des Versuches aus. Da der Querschnitt der Superoxydsäule gleichfalls 0,02 cm² betrug, so ergiebt sich für den specifischen

1) Gibbs, vgl. O. Dammer, Handb. d. anorg. Chem. III. p. 283. 1893.

Widerstand und seine Abhängigkeit von der Temperatur die Beziehung:

$$10^4 \sigma_t = 7000 [1 + 0{,}0014\, t].$$

In Bezug auf die Grösse des Widerstandes nähert sich diese Substanz mehr dem Mangansuperoxyd, in Bezug auf den Temperaturcoefficienten verhält sie sich wie die Bleisuperoxydcomponente.

Silberperoxyd (Ag_2O_3) wurde durch Elektrolyse von Silbernitrat zwischen Silberelektroden herzustellen versucht. Da sich das gefällte Peroxyd in Säure wieder aufzulösen scheint, so wurde die Flüssigkeit um die Anode mit Ammoniak versetzt; ferner stand die Kathode in einem Thoncylinder, der verdünnte Salpetersäure enthielt. Diese Maassregel musste getroffen werden, um die Entstehung eines Silberbaumes zu vermeiden. Der erhaltene Niederschlag wurde gewaschen und bei 30° getrocknet. Er hatte in der Flüssigkeit schwarzes Ansehen, im trockenen Zustande war er braun mit einem Stich ins Grüne. Das Oxyd war nicht pulverförmig, sondern bestand aus voluminösen, zäh zusammenhängenden Schüppchen.

Im Hartgummicylinder gepresst, zählte der Widerstand nach *hunderttausenden* Ohm. Als das Oxyd wieder aus dem Cylinder herausgedreht worden war, hatte es Pulverform und war wieder schwarz geworden. Ob man es bei dem Versuche mit der Verbindung Ag_2O_3 zu thun hatte, ist recht zweifelhaft. Wird doch ihr Vorkommen überhaupt von einer Reihe von Chemikern in Frage gestellt.[1])

Manganheptoxyd (Mn_2O_7). Diese an Sauerstoff reichste Verbindung entsteht, wenn man fein gepulvertes $KMnO_4$ mit concentrirter Schwefelsäure zusammenreibt. Sie besteht aus Tröpfchen, die durch ihren Glanz an Quecksilber erinnern. Die übrige Flüssigkeit ist zunächst grün, wird aber beim Stehen an der Luft durch Aufnahme von Wasser bald violett. Die metallisch glänzenden Tröpfchen werden von der umgebenden Flüssigkeit nicht benetzt. Sie wurden in einem Gläschen gesammelt und in eine Kältemischung gestellt, da

1) So hält z. B. O. Sulc (Zeitschr. f. anorg. Chem. 12. p. 180. 1896) die bei der Elektrolyse von $AgNO_3$ bisher als das Superoxyd angesehene Verbindung für das Silbersalz der Uebersalpetersäure.

sie sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Ausstossen von violettem Nebel, der nach Franke aus MnO_3 besteht, rasch verflüchtigen.

Die in die Substanz getauchten Platinelektroden überzogen sich sofort mit einer nicht leitenden braunen Kruste; waren sie jedoch auf elektrolytischem Wege mit Bleisuperoxyd überdeckt, dann konnte ein Leitvermögen etwa von der Ordnung 5—10 proc. Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Was nun die *Oxyde* im engeren Sinne anbelangt, so muss bemerkt werden, dass die Ausbeute recht gering war. Wie bereits erwähnt wurde, kommen nur dunkelfarbige Verbindungen in Betracht, da unter ihnen allein wenigstens bei normaler Temperatur Elektricitätsleiter zu finden sind.

Kupferoxyd (CuO), *Eisenoxydoxydul* (Fe_3O_4), *Nickeloxyd* (Ni_2O_3), *Kobaltoxyd* (Co_2O_3), *Uranoxyd* (U_3O_8), *Molybdänoxyd* (Mo_2O_3), endlich die niedrigeren Oxydationsstufen von *Mangan* (MnO und Mn_2O_3), sowie die des Bleies erwiesen sich sämtlich als *Nichtleiter*. Die Prüfung wurde in der Weise vorgenommen, dass die in die Hartgummibehälter gepressten Pulver in einen Stromkreis geschaltet wurden, in der sich eine Stromquelle bis 70 Volt und ein empfindliches Messinstrument befanden.

Mit dem *Kupferoxyd* wurde noch ein anderer Versuch angestellt. Das Pulver wurde in der Gebläseflamme (Leuchtgas und Sauerstoff) zu einer Perle geschmolzen, die von schwarzgrauer Farbe war. Diese Perle zeigte, in den Stromkreis von 70 Volt gebracht, gute Leitung. Nun wurde sie in einem Mörser zerstossen und in der Mühle zu feinem Pulver zerrieben. Das Product war kupferrot. Ein Stift liess sich aus dem Pulver zwar nicht herstellen, allein man konnte es teilweise in einem Bröckel vereinigen. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigte sich nun wieder die Abwesenheit von Leitung; diese trat erst ein, als der Körper auf Rotglut gebracht war; sie wurde dann vom Strom unterhalten. Möglicherweise tritt bei hoher Temperatur die Umwandlung einer nichtleitenden Modification in eine leitende ein, die infolge der Hysteresis nach der Abkühlung bestehen bleibt. Durch den gewaltsamen Eingriff wird aber dem labilen oder metastabilen Gleichgewicht ein Ende bereitet. Ich hätte es vermieden, diese Hypothese

aufzustellen[1]), wenn nicht Versuche, die im Folgenden zur Sprache kommen werden, gezeigt hätten, dass auch andere Metallverbindungen das Bestreben haben, bei *höherer Temperatur aus einem Gebiete schlechterer Leitfähigkeit in ein solches besserer überzutreten.*

Cadmiumoxyd (CdO), ein braunschwarzes Pulver, war aus dem Nitrat dargestellt worden. Die Leitfähigkeit zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus. Der Widerstand W veränderte sich nämlich innerhalb 14 Tagen nach dem Pressen nur in den Grenzen 1,385 und 1,400 Ω, also um ungefähr 1 Proc. Druckvergrösserungen durch Anziehen der Pressschraube hatten keinen Einfluss.

Weder in der festen Kohlensäure, noch in flüssiger Luft zeigt sich eine Veränderung des Widerstandes. Die Gleichung für den specifischen Widerstand ist:

$$10^4 . \sigma_t = 280\ \Omega.$$

Ein Stäbchen aus dem Material von 2,3 cm Länge und 0,22 cm^2 Querschnitt hatte einen Widerstand von 1,2 Ω, der zwischen -180^0 und $+200^0$ unverändert blieb. Ueber diese letztgenannte Temperatur hinaus fiel der Widerstand rasch, sodass er bei 280^0 nur mehr 0,47, bei 300^0 0,26, bei 400^0 0,11 Ω betrug. Kühlt man nun den Stift auf Zimmertemperatur ab, so findet sich nur mehr ein Widerstand von 0,060 Ω vor. Dieser verändert sich mit der Temperatur linear nach der Gleichung $10^4 \sigma = 55 . [1 + 0{,}001\, t]$, wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht:

t^0	w_t (beob.)	w_t (ber.)	t^0	w_t (beob.)	w_t (ber.)
22	0,0600	0,0590	300	0,0745	0,0750
100	0,0628	0,0635	350	0,0773	0,0779
200	0,0703	0,0692	400	0,0815	0,0808
240	0,0721	0,0715	450	0,0848	0,0837
270	0,0733	0,0733	22	0,0575	0,0590

Da das Cadmiumoxyd den Chemikern als ein auch bei sehr hoher Temperatur beständiger Körper gilt — erst bei

1) Es müsste nämlich erst nachgewiesen werden, dass beim Glühen keine oberflächliche Reduction des Kupferoxydes eintritt, wodurch die Perle eine leitende Schale erhielte.

Gelbglut entwickelt es Dämpfe —, so dürfte wohl der Schluss gestattet sein, dass hier eine Umwandlung aus einer Modification, die schlechter leitet und deren Leitvermögen von der Temperatur unabhängig ist, in eine andere von besserer Leitfähigkeit und „metallischem" Temperaturcoefficienten stattgefunden hat. Der Umwandlungspunkt wird wohl nicht genau zu bestimmen sein. Anzunehmen ist, dass er in der Nähe von 200° liegt.

Ein von allen übrigen Verbindungen abweichendes Verhalten zeigt *Quecksilberoxydul* (Hg_2O), gleichfalls ein schwarzes Pulver. Es scheint zum Teile beim Pressen Sauerstoff abzugeben, da am trichterförmigen Rande des Hartgummicylinders winzige Kügelchen von Quecksilber sichtbar werden. Uebrigens soll dem Hg_2O schon von Haus aus HgO und Hg beigemengt sein.[1])

Den Strom lieferte ein Accumulator, der Vergleichswiderstand betrug 10 Ω, der Widerstand W wurde diesmal durch directe Einschaltung der mittleren (parasitischen) Elektroden in den Brückenzweig ermittelt. Unmittelbar nach der Zusammenstellung ergab sich für W 9,23 Ω, ein Wert, der sich gut erhielt. In der Kältemischung (−80°) fiel der Widerstand auf 2,25 Ω herab, also auf den vierten Teil des Wertes, der bei normaler Temperatur gefunden worden war. Dabei konnte beobachtet werden, dass die bedeutende Widerstandsänderung nicht allmählich, sondern mit einem Ruck erfolgte. Um sich über die Erscheinung ein Urteil bilden zu können, wurden in regelmässigen Zwischenräumen Messungen vorgenommen von dem Zeitpunkte (0 Min.) an, wo entweder die Presse aus dem Vacuumbecher entfernt oder in ihn versenkt worden war. Es ergab sich:

Die Presse aus der Kältemischung entfernt:

0 Min.	2,31 Ω	13 Min.	9,72 Ω
4 „	2,58	20 „	9,86
6 „	3,16	25 „	9,90
7 „	5,21	40 „	9,94
8 „	9,68		

1) O. Dammer, Handb. d. anorg. Chem. (II) 2. p. 889. 1894.

Die Presse in die Kältemischung versenkt:

0 Min.	9,94 Ω	4 Min.	2,72 Ω
1 „	9,94	5 „	2,56
2 „	9,49	6 „	2,51
3 „	4,41	25 „	2,47

Die Presse aus der Kältemischung entfernt:

0 Min.	2,47 Ω	5 Min.	3,05 Ω
1 „	2,58	6 „	4,24
2 „	2,59	7 „	10,00
3 „	2,69	8 „	10,00
4 „	2,83	10 „	10,08

C. L. Weber[1]) hat gefunden, dass festes Quecksilber das vierfache Leitvermögen von flüssigem besitzt. Hält man sich an diese Thatsache, so ist es nicht schwer, die sprungweise Aenderung im Leitvermögen der „Verbindung" zu erklären. Die Leitung wird eben nur von den Quecksilberäderchen übernommen, die die Säule der Länge nach durchsetzen. Bei der Temperatur, bei der das Metall aus dem einen Aggregatzustand in den anderen übergeht, findet der Widerstandssprung statt. Die Temperatur, bei der der Uebergang eintritt, wird trotz des grossen Druckes, unter dem das Quecksilber steht, nicht sehr weit entfernt von seinem normalen Schmelzpunkte liegen.

2. Das Verhalten von Metallsulfiden.

Unter den dunkelfarbigen Pulvern sind *Kobaltsulfid* (CoS), und *Antimonglanz* (Sb_2S_3) bei gewöhnlicher Temperatur Nichtleiter der Elektricität. Als schlechte Leiter erwiesen sich *Nickelsulfid* (NiS), *Schwefeleisen* (FeS) und das *amorphe Bleisulfid* (PbS). Gut leiteten unter allen Verhältnissen die beiden *Schwefelkupfer* (Cu_2S und CuS) und *Molybdänglanz* (MoS_2), während *Quecksilbersulfid* (HgS) in seiner schwarzen Modification, *Bleiglanz* (PbS) und *Silbersulfid* (Ag_2S), sowohl als Glanz, als auch in seinem amorphen Zustande, schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur gutes Leitvermögen erhielten.

Aus den beiden Kupfersulfiden wurden Stäbchen von 0,22 cm^2 Querschnitt und 1,5 bis 2,5 cm Länge hergestellt.

1) C. L. Weber, Wied. Ann. 25. p. 245. 1885. Auch Cailletet u. Bouty, Compt. rend. 100. p. 1188. 1888; L. Grunmach, Wied. Ann. 37. p. 514. 1889 fand die Widerstandsänderung beim Schmelzen geringer.

Das Stäbchen von der Zusammensetzung CuS zeichnet sich durch sein metallisch glänzendes Dunkelblau aus. Es leitete um ein Mehrfaches besser als ein gleiches Stäbchen aus Cu_2S, dessen Oberfläche metallisch grauen Glanz besass. Die Messungen wurden mit der in Fig. 3 dargestellten Vorrichtung ausgeführt.

Cu_2S zeigte zwischen den im Abstande von 1 cm befindlichen Platinschneiden zunächst einen Widerstand von 0,0577 Ω bei 15°. Bei der Erwärmung blieb der Widerstand vorerst unverändert bis zu einer Temperatur von 90°, um darüber hinaus langsam abzunehmen. So ergab er sich bei 105° zu 0,0570, bei 200° zu 0,0534 Ω. Kühlt man den Körper wieder auf Zimmertemperatur ab, dann erhält man einen etwas kleineren Widerstand als vor dem Erwärmen. Von nun an ist der Temperaturcoefficient positiv geworden, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht. Es fand sich bei

245°	0,0555 Ω
15	0,0503
245	0,0555

Daraus ergiebt sich unter Voraussetzung linearer Veränderung mit der Temperatur für den specifischen Widerstand

$$10^4 \sigma = 110\,[1 + 0{,}0005\,t].$$

Es scheint sich ein ganz ähnlicher Vorgang abzuspielen wie bei Cadmiumoxyd. Gestaltet sich schon bei dieser Verbindung die Untersuchung der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur recht heikel, so gilt dies in erhöhtem Grade von CuS. Ein Stäbchen hatte zwischen den zwei im Abstande von 1 cm befindlichen Platinschneiden 0,0190 Ω bei 15°, 0,0143 Ω bei 250°. Wieder auf Zimmertemperatur gebracht, zeigte es nur mehr 0,0023 Ω. Aus diesem letzten Werte würde sich ein specifischer Widerstand

$$10^4 \sigma = 5$$

ergeben. Dem Cuprisulfid wäre demnach in Hinsicht auf die Güte seiner Leitfähigkeit unter den Metallverbindungen die zweite Stelle einräumen.

Molybdänglanz (MoS_2) hatte die Form von dünnen, glimmerartig spaltbaren Plättchen, die sich etwas fettig anfühlten.

Die metallisch grauschwarz glänzenden Plättchen unterhielten die Stromleitung. Genauer wurde das Verhalten nicht untersucht.

Eine um so grössere Aufmerksamkeit wurde dagegen dem *Bleiglanz* (PbS) zu teil. Das Mineral war in schönen Stücken aus Freiberg i. S. bezogen worden. Die ersten Versuche mit dem geschlämmten Pulver wurden mit Hülfe des Hartgummibehälters angestellt. Zu den Messungen dienten Wechselstrom und Telephonbrücke, als Vergleichswiderstand 500 Ω. Ich teile im Nachstehenden das Versuchsprotokoll mit.

		W	X_1	X_2
30. VI. 1900	$10^h\ 30^m$	411,6 Ω	58,8 Ω	51,2 Ω
	11 30	413,2	56,8	50,0
Behälter in die Kältemischung (− 80°) getaucht: $11^h\ 40^m$.				
	$11^h\ 55^m$	314,5 Ω	222,7 Ω	141,1 Ω
	0 15	283,0	214,0	132,6
	0 35	261,4	229,3	127,6
Aus der Kältemischung entfernt: $0^h\ 40^m$.				
	$4^h\ 45^m$	554,5 Ω	131,8 Ω	61,1 Ω
1. VII. 1900	12 —	462,6	90,4	53,0
2. VII. 1000	12 —	433,3	79,7	51,0
	4 —	434,0	79,8	51,2
Die Pressschraube angezogen ($4^h\ 20^m$). Der Widerstand ist so gross, dass nur $^1/_8$-Umdrehung des Schraubenkopfes möglich war.				
	$4^h\ 25^m$	408,4 Ω	72,6 Ω	59,4 Ω
	5 40	406,4	71,8	51,7
Behälter in die Kältemischung getaucht: $5^h\ 50^m$.				
	6^h —	345,1 Ω	70,3 Ω	79,5 Ω
	$6\ 10^m$	203,4	176,0	87,3
Aus der Kältemischung entfernt: $6^h\ 20^m$.				
	$6^h\ 55^m$	444,7 Ω	137,9 Ω	55,1 Ω
	7 10	488,2	190,2	51,6
	8 10	502,5	200,5	52,0
3. VII. 1900	10 30	441,9	132,9	51,4
Die Schraube liess sich etwas anziehen:				
	$11^h\ 05^m$	431,1 Ω	124,9 Ω	52,0 Ω

Die Ergebnisse lassen sich in folgende Worte zusammenfassen: Unter dem grossen Drucke nimmt der Widerstand W

($10^4\sigma$ etwa 90000 Ω) in der Kältemischung ab. Wieder auf normale Temperatur gebracht, steigt er zunächst über seinen Ausgangswert hinaus, um dann allmählich wieder auf ihn zurückzukehren. Es scheint sich somit der Körper in Bezug auf sein Leitvermögen in einem *Schwingungszustande* zu befinden. Ein solcher wird sich später unter günstiger gewählten Bedingungen viel schärfer nachweisen lassen.

Neben Druck und Temperatur ist auch die Zeit zu berücksichtigen. Damit gestaltet sich das Problem zu einem sehr verwickelten. Vorversuche hatten ergeben, dass der Widerstand bei höherer Temperatur ganz hervorragend abnimmt. Es schien also ein Minimum des Leitvermögens zu bestehen. Möglicherweise war im Bleiglanz der gesuchte gemischtklassige, d. h. teils metallisch, teils elektrolytisch leitende Körper gefunden. Bei niedriger Temperatur tritt wahrscheinlich die metallische Componente in den Vordergrund, die elektrolytische zurück, bei hoher Temperatur müsste das Umgekehrte geschehen. Dazwischen mochten ja beide um die Vorherrschaft kämpfen. Eine Vorfrage war vorher zu erledigen. Wie verhält es sich mit der galvanischen Polarisation?

Bei Zimmertemperatur gab das Telephon, bekanntlich der Herold der Polarisation, vollkommen scharfe Minima. Unreinheiten im Ton traten nur bei den durch die Kältemischung erzeugten Temperaturen auf. Diese wurden wohl durch Contactfehler hervorgerufen.

Es möge nun ein Versuch beschrieben werden, der mit einem Krystall angestellt wurde, der zu einem Cylinderchen von 2,5 cm Länge und 0,149 cm^2 Querschnitt geschnitten und geschliffen worden war. Die Spaltflächen des Krystalles befanden sich parallel zur Grundfläche des Cylinders. Mit Hilfe der in Fig. 3 dargestellten Vorrichtung wurde die Untersuchung vorgenommen. Es traten wieder Wechselstrom und Telephon in Verwendung. Der Widerstand W betrug zunächst 147,5 Ω, der Ton verschwand nicht vollständig. Als specifischer Widerstand ($10^4\sigma$) ergiebt sich daraus ein Wert von 206,000 Ω. Das Leitvermögen des Krystalles würde demnach weniger als die Hälfte des Leitvermögens des gepressten Pulvers betragen. Wenn man bedenkt, dass die Spaltflächen des Krystalles zahlreich und zum Teil sogar mit freiem Auge wahr-

nehmbar sind, so wird man über die Differenz nicht staunen, sondern sie dem grossen Uebergangswiderstande zwischen den einzelnen Flächen zuschreiben.

In der Kältemischung nahm der Widerstand W aber nicht ab, sondern er *stieg* ganz im Gegensatze zum Verhalten unter grossem Druck auf 3000 Ω an; wieder auf Zimmertemperatur gebracht, betrug er zunächst 212, um nach längerer Zeit auf 202 Ω herabzusinken. Aehnlich verhielt sich die Widerstandsänderung, als der Krystall zum zweiten Male in die Kältemischung versenkt wurde. Nur war eine weitere Vergrösserung des Widerstandes bei normaler Temperatur eingetreten (237 Ω), es zeigte sich aber wieder das Bestreben, allmählich auf kleinere Werte herabzusinken; so betrug der Widerstand eine Stunde später nur mehr 215 Ω. Für die Untersuchung bei höheren Temperaturen erwies sich das Mineral als unbrauchbar; wenig über 100° zersprang es in Stücke.

Die Prüfung auf Polarisation geschah mit einem hydraulisch heiss gepressten Stift von 2,8 cm Länge und 0,5 cm² Querschnitt. Er befand sich in aufrechter Stellung im elektrisch zu heizenden Oefchen und war in einen Stromkreis geschaltet, der nebst einem Accumulator noch Rheostatenwiderstand und ein Weston-Voltmeter von 100 Ω Widerstand enthielt. Durch den Stift konnte ein Strom bis 1,5 Amp. geleitet werden, wenn das Voltmeter mit $^{100}/_{99}$ Ω parallel geschaltet wurde. Mit Hilfe eines Commutators liess sich die Stromrichtung im Stifte umkehren. Eine Wippe ermöglichte es, den Stift sehr rasch aus dem ursprünglichen Stromkreis aus- und in einen zweiten Kreis einzuschalten, der nur ein Spiegelgalvanometer von 2952 Ω Widerstand enthielt. Ein Scalenteil des Instrumentes entsprach $3{,}54 \cdot 10^{-8}$ Amp. Die Schaltung war derartig getroffen, dass die Richtung eines thermoelektrischen Stromes im Galvanometer abhing von der Stellung des Commutators, während die Richtung eines etwaigen Polarisationsstromes davon unabhängig blieb. Das Ergebnis war folgendes. Bei Zimmertemperatur betrug der Widerstand des Stiftes 34 Ω, das Galvanometer blieb vollkommen in Ruhe; bei 100° belief sich der Widerstand auf 10 Ω, das Galvanometer gab einen Ausschlag von 92 Scalenteilen sowohl in der einen, als in der entgegengesetzten Richtung.

Bei 190° besass der Stift noch einen Widerstand von 2,0 Ω, und die Ausschläge am Galvanometer betrugen 322 Striche in der einen, 325 Striche in der anderen Richtung.

Die thermoelektromotorischen Kräfte der Erze sind bekanntlich gross.[1]) Die aus einer starken Kupferlitze bestehende Zuleitung zum oberen Ende des Stiftes ragte aus dem Deckel des Oefchens teilweise hervor; durch die Ableitung der Wärme konnte wohl eine geringe Temperaturdifferenz zwischen den beiden Enden des Stiftes entstehen und die Ausbildung einer thermoelektrischen Potentialdifferenz ermöglichen. Wesentlich ist hier, dass eine *galvanische Polarisation nicht nachzuweisen* war.

Die Abhängigkeit des Leitvermögens bei höheren Temperaturen wurde zuerst an einem kleinen cylindrischen Stift, dessen Länge 0,92 cm, dessen Querschnitt 0,138 cm² betrug, untersucht. Auf die galvanisch verkupferten Enden des Cylinderchens waren Platinbleche gepresst.

Der Widerstand betrug bei Zimmertemperatur zunächst 150 Ω, sank mit steigender Temperatur rasch bis auf 7,1 Ω bei 210°. Wurde nun der Stift im Ofen langsam gekühlt, dann stellte sich der Ausgangswiderstand nicht wieder her, sondern es blieb ein Widerstand bestehen, der kaum halb so gross war. Nach der zweiten Erwärmung auf 210° war der Widerstand bei wiederhergestellter Zimmertemperatur abermals kleiner geworden, und diese Erscheinung wiederholte sich noch einigemal, bis endlich ein *stationärer Zustand* eintrat. In der nachstehenden Tabelle ist die Widerstandsänderung ersichtlich gemacht.

Zahl der vorangegangenen Erwärmungen	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Widerstand bei 20° in Ohm	150	73	42	38	33,3	33,0	33,2	32,8	33,0
Widerstand bei 210° in Ohm	7,1	5,7	5	4	2,9		2,7—2,8		

Der stationäre Zustand ist mithin nach der vierten Erwärmung eingetreten. Der Widerstand beträgt dann bei 20°

1) Schon Seebeck fand, dass Bleiglanz in der thermoelektrischen Spannungsreihe über Wismut steht. Vgl. A. Abt, Ann. d. Phys. 2. p. 266. 1900.

nur mehr ein Fünftel des Ausgangswiderstandes; eine geringere procentuelle Aenderung hat jedoch der Widerstand bei 210° erfahren; nach mehrfachen Erwärmungen beträgt er noch immer mehr als ein Drittel wie bei der ersten Erwärmung.

Der specifische Widerstand 10^4_σ war also durch die aufeinanderfolgenden Erwärmungen von seinem ursprünglichen Werte von 220.000 Ω auf 50.000 Ω bei Zimmertemperatur gesunken.

Dieses Verhalten ist typisch. Um die Beziehung des Leitvermögens zur Temperatur zu einer regelmässigen zu gestalten, wurden die Stifte daher vorher „formirt", d. h. mindestens viermal nacheinander auf 200° erwärmt und wieder gekühlt. Eine noch einfachere Methode der Formation bestand darin, die auf über 200° erwärmten Pulver in die heissen Formen zu pressen. Für die Ausführung dieser Versuche bin ich dem Charlottenburger Werk von Siemens & Halske zu Dank verpflichtet.

Die Widerstände waren nun in dem betreffenden Temperaturintervall zuverlässig. So zeigte ein hydraulisch heiss gepresster Stift, der mit Hoffmann'schen Zuleitungen versehen war, eine Länge von 2,8 cm, einen Querschnitt von 0,5 cm² und ein specifisches Gewicht 9 besass, das im Folgenden angegebene Verhalten zur Temperatur. Der Stift zeichnete sich, wie alle aus diesem Material gepressten Formen, durch auffallend schönen Glanz aus.

Obere Grenze der Temperatur: 170°.			
21°	44,7 Ω	110°	10,2 Ω
40	31,2	120	8.6
50	25,8	130	7,8
60	21,7	140	6,5
70	18,7	160	4,9
80	16,2	170	3,9
90	13,5		
100	12,0	21	44,7

Obere Grenze der Temperatur: 200°.			
23°	42,5 Ω	130°	7,5 Ω
40	31,0	140	6,5
50	26,0	150	5,8
60	21,5	160	4,8
70	18,7	170	4,0
80	16,0	180	3,4
90	13,2	190	2,8
100	12,0	200	2,2
110	10,2		
120	8,6	23	42,2

Wird die Temperaturgrenze von 200° wesentlich überschritten, dann erhält der Stift, wieder abgekühlt, besseres Leitvermögen, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht:

Obere Grenze der Temperatur:

250°.

23°	41,7 Ω	140°	6,8 Ω	180°	3,5 Ω	220°	1,4 Ω
100	12,2	150	6,0	190	2,9	240	0,8
110	10,2	160	5,0	200	2,3	250	0,4
130	8,0	170	4,0	210	1,8	23	35,0

Dieses bessere Leitvermögen blieb nun *bestehen*, auch wenn der Stift vorübergehend in die Kohlensäure-Kältemischung getaucht wurde. In der Kältemischung nahm er einen Widerstand von 484 Ω an. Auf Zimmertemperatur gebracht, sank er wieder auf 35 Ω herab. Auch in weiteren zehn Tagen unterlag er keinerlei bemerkenswerten Veränderung.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man die Temperatursteigerung bis 350° oder 450° vornimmt. Oberhalb 250° nimmt der Widerstand nur mehr äusserst langsam ab und von etwa 350° an hat er die Tendenz, wieder anzusteigen. Wird der Stift dann wieder auf Zimmertemperatur gebracht, so ist der Widerstand viel grösser geworden (100 Ω). Bleibt er mehrere Stunden sich selbst überlassen, so wächst sein Widerstand noch mehr an, erreicht ein Maximum, um dann langsam, aber beharrlich wieder abzunehmen. So stieg in dem angeführten Beispiele der Widerstand in 2 Stunden auf 109 Ω, in sechseinhalb Stunden auf 117,5 Ω. Am nächsten Tage betrug er 116, am darauf folgenden 114 Ω. Der Bleiglanz befindet sich also wieder in einem Schwingungszustande in Hinsicht auf sein Leitvermögen.

In diesem Zustande sind Temperaturerniedrigungen von grösstem Einflusse; sie bewirken, dass das System aus seiner diesmal unstabilen Lage rascher in die stabile zurückkehrt.

Es stieg der Widerstand von 114 bei 20° auf 1500 Ω bei — 80°, um wieder, auf 20° gebracht, bei 63,7 Ω wenigstens vorübergehend zur Ruhe zu kommen. Zum zweiten Male in die Kältemischung gebracht, stieg der Widerstand nur mehr auf 960 Ω an, um bei Zimmertemperatur allmählich auf 52 Ω herabzusinken. Ein drittes Mal erhielt man bei — 80° noch 600 Ω und endlich bei Zimmertemperatur (22°) 43,1 Ω. Das System befindet sich nunmehr im stabilen Gleichgewicht. Die

Uebereinstimmung mit dem Ausgangswerte 44,7 Ω bei 21° ist eine vorzügliche.

Einen wesentlichen Einfluss auf diese merkwürdige Erscheinung übt die *Dauer* der Erwärmung aus. Es lässt sich nämlich zeigen, dass die Schwingung, in der sich das Leitvermögen befindet, um so rascher abläuft, je kürzer die Erwärmung gedauert hat. Zur raschen vorübergehenden Erwärmung eignet sich ganz besonders die Stromwärme. Man braucht dazu nur den Stift an eine entsprechende Spannung anzulegen, den Strom bis zu einer gewissen Stärke ansteigen zu lassen, ihn zu unterbrechen und nun die Veränderung des Widerstandes während der Abkühlung mit Brückenwalze und Telephon messend zu verfolgen.

Ein Stift (Länge 1,7 mm, Querschnitt 0,22 cm²), der bereits formirt war und den Widerstand von 73 Ω besass, wurde an eine Spannung von 13 Volt angelegt. Nach 14 Secunden betrug die Stromstärke 1 Amp., nach 22 Secunden 2 Amp. Der Strom wurde nun geöffnet (0 Min.) und der Widerstand des Stiftes von Minute zu Minute gemessen. Es ergab sich:

1 Min.	22,2 Ω	10 Min.	85,8 Ω
2 „	52,0	15 „	85,0
3 „	72,4	20 „	81,5
4 „	81,1	25 „	78,6
5 „	84,1	30 „	77,3
6 „	85,5	35 „	75,7
7 „	85,8	40 „	74,2

Die rasche Erhitzung gestattet, wie man sofort sieht, einen klaren Einblick in den Verlauf der Erscheinung. Drei Minuten nach Unterbrechung des Stromes war bereits der Ausgangswiderstand wieder hergestellt. Der Stift war zu dieser Zeit noch ziemlich warm. Nach sieben Minuten erreichte der Widerstand einen Maximalwert von 85,8 Ω, um etwa nach dreiviertel Stunden auf seinen ursprünglichen Wert zurückzukehren.

Derselbe Stift wurde nun, um die Erwärmung zu verlangsamen, an eine geringere Spannung, und zwar von 10,2 Volt gelegt. Die Stromstärke war nach 30 Secunden auf 0,8 Amp., nach 40 Secunden auf 1,6 Amp., nach 50 endlich wieder auf

2 Amp. angestiegen. Nach Unterbrechung des Stromes (0 Min.) ergab sich diesmal:

3 Min.	88,1 Ω	15 Min.	102,6 Ω
5 „	98,8	20 „	99,2
7 „	103,7	35 „	92,8
8 „	104,1	50 „	88,3
9 „	104,1	60 „	87,2
10 „	104,1	80 „	84,0

Die Erscheinung geht dem Sinne nach in gleicher Weise vor sich wie bei der rascheren Erwärmung, der Maximalwert des Widerstandes liegt aber beträchtlich höher (bei 104,1 Ω) und der Schwingungsverlauf ist ein wesentlich verzögerter. Nach anderthalb Stunden war das Gleichgewicht noch nicht hergestellt.

Innerhalb der Temperaturgrenzen von 30° und 200° lässt sich, wie bereits mitgeteilt,[1]) die Leitfähigkeit (K) eines formirten Stiftes recht gut durch die Formel

$$K = a \,.\, T^{\alpha},$$

in der T die absolute Temperatur, a und α Constante darstellen, zum Ausdruck bringen. Fig. 4 stellt die entsprechende Curve dar; die Leitfähigkeit ist auf einen Körper bezogen, dessen Würfel von 1 cm Seite den Widerstand 1 Ω besitzt. Die Constante α war zu 6,10 bestimmt worden. Die Mittelpunkte der Kreuzchen geben die Abweichungen der beobachteten von den aus der Gleichung berechneten Werten an.

Wird Bleiglanz in flüssige Luft gebracht, dann steigt der Widerstand zu sehr hohen Werten an. So erfuhr ein formirter Stift von etwa 2 cm Länge und 0,5 cm² Querschnitt, der bei 22° einen Widerstand von 28 Ω hatte, eine Vergrösserung des Widerstandes auf ungefähr 67,000 Ω.

Wenn man endlich Bleiglanz unter Luftabschluss schmelzt, dann verhalten sich die aus der krystallinischen und blasigen Masse gesägten Stücke schon bei gewöhnlicher Temperatur als sehr gute Leiter der Elektricität.

Es entsteht nun die Aufgabe, nach einer Erklärung für

1) F. Streintz, Anz. der kaiserl. Akad. d. Wissensch., Nr. 17. 1901.

die eben beschriebenen Erscheinungen zu forschen. Nach den Erfahrungen, die an anderen Metallverbindungen, insbesondere am Cadmiumoxyd, gesammelt wurden, ist es wahrscheinlich, dass sich der Bleiglanz, ähnlich wie sein Bestandteil, der Schwefel, in verschiedenen Modificationen befinde. Wie diese Modificationen zustande kommen, lässt sich natürlich auf Grund des bisherigen Beobachtungsmateriales nicht entscheiden. Wahrscheinlich machen es dagegen die Versuche, dass der Bleiglanz sich bei niederer Temperatur in einer Phase schlechter

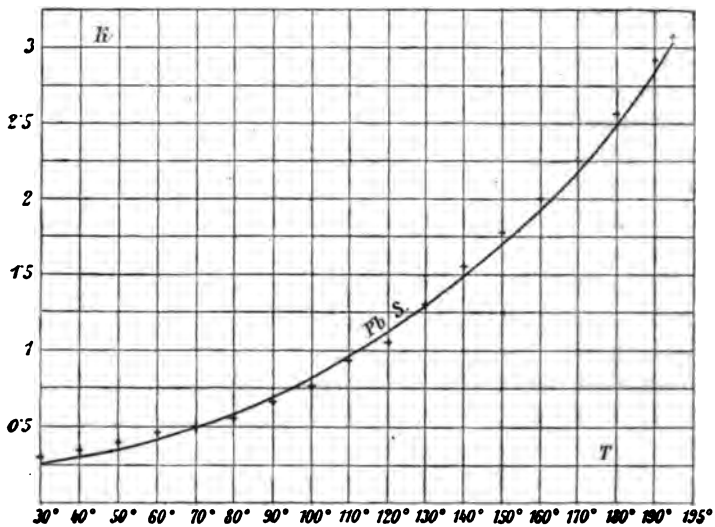


Fig. 4.

Leitfähigkeit, bei höheren Temperaturen bis zu 300° in einer Phase guter Leitfähigkeit befindet. Die erste Phase scheint die *stabile* zu sein, die zweite wird man als *metastabile* bezeichnen müssen, da sie infolge der grossen Hysteresis in der dichten Masse den Charakter grosser Beständigkeit besitzt. Lang andauernde oder wiederholte Erwärmungen auf Temperaturen, die 300° nicht überschreiten dürfen, nötigen eine stets steigende Zahl von Molecülgruppen, sich an der Umwandlung zu beteiligen. Je grösser die Anzahl der umgewandelten Molecüle in der Volumeinheit ist, desto besser ist das Leitvermögen des Systems.

Bei Temperaturen etwa von 350° an tritt der Bleiglanz wieder in eine neue Phase von geringerer Leitfähigkeit, die man jedoch als eine *labile* wird ansprechen müssen, da das Bestreben, in das vorhergegangene Gleichgewicht, in dem die *stabile* und *metastabile* Phase coexistiren, zurückzukehren, bei entsprechenden Temperaturerniedrigungen sehr deutlich zum Ausdruck kommt. Auch der bemerkenswerte *Schwingungs*zustand, in den das System gerät, spricht dafür, dass die dritte Phase mehr labiler Natur ist.

Aufzuklären bliebe noch, warum sich der Bleiglanz, wenn er unter sehr hohem Drucke steht, bei niederen Temperaturen in Bezug auf seine Leitfähigkeit gerade entgegengesetzt verhält, als wenn er von dem Drucke befreit ist. Das vorliegende Beobachtungsmaterial ist leider viel zu dürftig, um einen halbwegs sicheren Schluss zu gestatten. Es möge aber doch der Vermutung Raum gegeben werden, dass das System unter den geänderten Versuchsbedingungen in eine neue, vierte Phase getreten ist.

Messungen der specifischen Wärme und des Volumens bei verschiedenen Temperaturen können wichtige Beiträge zur Aufhellung der Vorgänge liefern.

Quecksilbersulfid (HgS) in seiner schwarzen Modification zeigt ein ähnliches Wachstum der Leitfähigkeit mit der Temperatur wie der Bleiglanz. Ein Stift aus diesem Material von 1,7 cm Länge und 0,22 cm² Querschnitt zeigte bei guter Festigkeit schwärzlichen Metallglanz. Die Veränderung des Widerstandes mit der Temperatur war folgende:

t	W in Ohm	t	W in Ohm
16°	41,0	70°	17,6
30°	38,9	80°	15,8
40°	37,9	90°	12,0
50°	35,1	100°	11,1
60°	32,3		

Die Telephonminima waren schlecht, die Bestimmungen sind mithin recht ungenau. Oberhalb 100° waren fortwährende Stromschwankungen eingetreten, der Widerstand schien wieder zuzunehmen. Bei 120° fanden sich ungefähr 15 Ω, bei 140° etwa 25 Ω vor. Als bei etwa 200° der Deckel des Oefchens, an dem der Stift hing, gehoben wurde, zeigte es sich, dass

die Verbindung mit blauer Flamme brannte! Vielleicht könnte man die Aenderung der Leitfähigkeit besser beobachten, wenn man den Stift unter Luftabschluss untersuchen würde.

Die merkwürdigste Verbindung ist unstreitig der *Silberglanz* (Ag_2S). Sein Verhalten wird durch den physikalischen Zustand nicht beeinflusst. Ob das als Niederschlag gewonnene amorphe Pulver, ob das durch Zerreibung eines Krystalles entstandene krystallinische Pulver in Stiftform gepresst wurde, ob endlich die Masse unter Luftabschluss geschmolzen und in Drahtform gebracht wurde, stets zeigte sich dieselbe Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur. Und die war eine geradezu märchenhafte. Vor fünfzig Jahren hat sich Hittorf[1]) mit dem Leitvermögen von Stäben aus Silberglanz beschäftigt und auf die enorme Veränderlichkeit mit der Temperatur aufmerksam gemacht. Hittorf sprach die Vermutung aus, dass es sich dabei um elektrolytische Leitung handelt, da bei höheren Temperaturen das Silber in Form von einzelnen Haaren in der Nähe des negativen Poles ausgeschieden werde. Vor Hittorf untersuchte bereits Faraday[2]) das Schwefelsilber und bezeichnete die Steigerung der Leitungsfähigkeit dieser Substanz durch die Wärme als einen „ausserordentlichen Fall, der im directen Widerspruch steht mit dem Einfluss der Wärme auf metallische Körper, wie er von Humphry Davy beschrieben worden ist" (§ 432 und § 433). „Das heisse Schwefelsilber leitete stark genug, um, wie ein Metall, helle Funken mit Kohle etc. zu geben (§ 437). Es giebt meines Wissens ausser Schwefelsilber keinen anderen Körper, welcher, solange er heiss ist, hinsichtlich seiner Leitungsfähigkeit für Elektricität von niederer Spannung mit den Metallen verglichen werden kann und, ganz unähnlich ihnen, diese Fähigkeit beim Erkalten verliert, während sie bei den Metallen im Gegenteil zunimmt. Wahrscheinlich würde man jedoch noch mehrere dergleichen finden, wenn man danach suchte (§ 439).

Mit Recht spricht Hittorf seine Verwunderung darüber aus, dass, „während sonst kein Punkt, der in jenen für den Galvanismus so wichtigen Abhandlungen angeregt wird, un-

1) W. Hittorf, Pogg. Ann., **84.** p. 20 ff. 1851.
2) M. Faraday, Pogg. Ann., **31.** p. 241 ff. 1834.

erörtert geblieben ist, dieser Gegenstand bis jetzt keine weitere Beachtung gefunden hat".

Und auch nach dem Erscheinen der Hittorf'schen Untersuchung ist es diesem Gegenstande wieder so ergangen; denn die zwei Physiker, die sich damit beschäftigt haben, Silvanus Thompson und Shelford Bidwell, haben nach einer Bemerkung von G. Wiedemann[1]) nur das Ergebnis von Hittorf „nach 34 Jahren nochmals mitgeteilt".

Die aus Schwefelsilber gepressten Stifte zeichnen sich gleichfalls durch schönen, etwas dunklen Metallglanz aus. In ihrem Verhalten zur Temperatur zeigt die Verbindung manche Aehnlichkeit mit dem Bleiglanz. Wiederholte Erwärmungen und Abkühlungen haben ein Sinken des Widerstandes bei normaler Temperatur zur Folge. Ein Stift von 2 cm Länge, 0,15 cm^2 Querschnitt und 5,3 specifischem Gewicht besass unmittelbar nach dem Pressen einen Widerstand von 54,500 Ω bei Zimmertemperatur. Nach lange andauernder Erwärmung auf 220° betrug der Widerstand noch 27,600 Ω, nach vielen Erhitzungen sank er allmählich von 21,700 bis auf 12,700 Ω herab. Die ausserordentliche Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur macht die Bestimmungen unsicher, da die geringste im Körper entwickelte Stromwärme den Widerstand bereits bedeutend herabsetzt. Man darf also nur sehr schwache Ströme in Anwendung bringen.

In Fig. 5 ist der Zusammenhang zwischen Temperatur und Leitfähigkeit durch eine Curve dargestellt; sie erinnert durch ihren äusserst steilen Verlauf an die Zunahme der Reactionsgeschwindigkeit mit der Temperatur.

Bei 100° zeigte der Stift einen Widerstand von 3000 bis 1000 Ω, bei 150° einen solchen von 400—150 Ω, je nachdem er zum ersten oder zweiten Male erwärmt wurde. Bei 220° betrug der Widerstand nur noch 1—0,2 Ω, um von 230° aufwärts kaum mehr nachweisbar zu sein!

Legt man einen Ag_2S-Stift an eine entsprechende Spannung, so zeigt ein in den Stromkreis geschaltetes Ampèremeter zunächst nur einen äusserst schwachen Strom an. Trotzdem genügt die anfänglich geringe Stromwärme, um den Stift all-

1) G. Wiedemann, Elektricität 1. p. 548. 1893.

mählich auf höhere Temperatur zu bringen. Der Strom steigt langsam an bis zu einer gewissen Grenze, über die hinaus plötzlich eine so ausgezeichnete Leitfähigkeit entsteht, dass der Effect im Messinstrumente ganz derselbe ist wie bei Kurzschluss. Leitet man durch einen dauernd auf 220° gehaltenen Stift Gleichstrom von 1 Ampère mehrere Stunden lang, so kann man keine Zersetzungproducte nachweisen. Der Stift bleibt

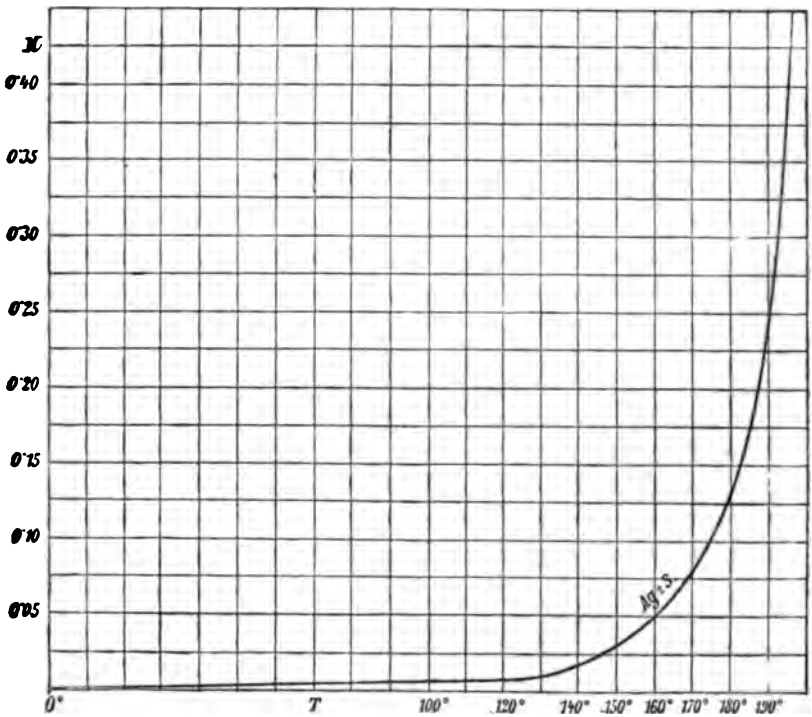


Fig. 5.

völlig unverändert. Wird er wieder abgekühlt, so begiebt er sich, vorausgesetzt, dass er vorher schon einigen Erwärmungen ausgesetzt war, auf einen entsprechenden Widerstand. Nach dem Faraday'schen Gesetze hätte die gesamte Menge des im Stifte enthaltenen Silbers längst ausgeschieden sein müssen, wäre die Stromleitung auf elektrolytischem Wege zustande gekommen. Und doch treten im Silberglanz Kräfte auf, die eine Aehnlichkeit mit der galvanischen Polarisation besitzen. Es

ist mir bei den Widerstandsmessungen mit dem Telephon stets aufgefallen, dass die Minima bei niederen Temperaturen verwaschen, bei hohen Temperaturen jedoch von grosser Schärfe sind. Lässt man nun Gleichstrom durch den Silberglanz fliessen, so weicht die Nadel des Messinstrumentes nach dem ersten Ausschlage immer mehr zurück. So vergrösserte sich der scheinbare Widerstand eines Stiftes von 3,0 cm Länge und 0,5 cm^2 Querschnitt, der mit Hoffmann'schen Zuleitungen versehen war, bei Zimmertemperatur allmählich von 2,100 Ω auf 3,700 Ω. Diese Widerstandsvergrösserung kann durch eine gegenelektromotorische Kraft von 0,80 Volt hervorgerufen werden. Wenn man aber mit Hülfe einer Wippe den Silberglanz mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer verbindet, dann erhält man höchstens zehn Teilstriche Ausschlag, die nur von einer äusserst geringen Spannung weit unter einem Tausendstel herrühren. Auch bei höheren Temperaturen weicht die Nadel zurück. Kehrt man den Strom in Silberglanz um, dann entsteht zuerst ein viel kräftigerer Ausschlag, der meist ruckweise abnimmt. Im Spiegelgalvanometer machen sich aber nur die thermoelektrischen Kräfte bemerkbar, die geringer sind als bei Bleiglanz. Eine Polarisation lässt sich nach Trennung des Stiftes vom Accumulator absolut nicht nachweisen, auch dann nicht, wenn man sich einer elektromagnetisch angeregten Stimmgabel als Wippe bedient. Es sieht also so aus, als wenn im Silberglanz allerdings Kräfte auftreten würden gegen die Stromrichtung, dass aber deren Wirksamkeit an das Fliessen des Stromes gebunden ist. Bei Temperaturen oberhalb 190° hat der Spuk sein Ende gefunden. Die Nadel des Westoninstrumentes verändert ihre Stellung nicht mehr, mag der Strom auch beliebig lange durch den Stift fliessen. Bei Vertauschung der Stromrichtung ergiebt sich genau wieder derselbe Ausschlag.

In der Kohlensäure-Kältemischung betrug der Widerstand des Stiftes von 3 cm Länge und 0,5 cm^2 Querschnitt $12{,}4 \cdot 10^6$ Ω, in flüssiger Luft ungefähr 10^9 Ω. Der Silberglanz durchläuft mithin in einem Temperaturintervall von nur 400° das ganze Gebiet der Leitfähigkeit.

Der Versuch in flüssiger Luft macht es kaum zweifelhaft, dass Silberglanz in der Nähe des absoluten Nullpunktes der

Temperatur ein vollkommener Isolator der Elektricität ist. Ich habe daher die Vermutung ausgesprochen[1]), dass das Gesamtmolecül Ag_2S im Gegensatz zu anderen Verbindungen, z. B. den beiden Kupfersulfiden, keinen Anteil an der Elektricitätsleitung nimmt. Erst die Beweglichkeit des Metallatoms innerhalb des Molecüls, die von der jeweiligen Temperatur T bestimmt wird, bringt die Leitung zustande.

Hingegen dürfte dem Bleiglanz, der in flüssiger Luft ein bedeutend grösseres Leitvermögen besitzt, eine wenn auch geringe moleculare Leitfähigkeit beim Nullpunkte kaum abzusprechen sein. Allein mit steigender Temperatur würde auch hier das Metallatom in steigendem Maasse seinen Anteil an der Leitung übernehmen, sodass eine Beschleunigung des Leitvermögens eintritt, auch wenn von den Umwandlungsvorgängen abgesehen wird.

Der Grad der Beschleunigung wird in einer Beziehung zu dem Atomgewichte des Metalles stehen, das in der Verbindung enthalten ist. Verfügen die die Leitung vermittelnden Metallatome über eine geringe Masse, dann müsste der Grad der Beschleunigung ein höherer sein, als wenn die Atome grosse Masse besitzen. Aus diesem Grunde zeigen die Schwefelverbindungen von Blei (Atomgewicht 206,9) und Quecksilber (Atomgewicht 200,3) ungefähr die gleiche Zunahme mit der Temperatur, während die Verbindung mit dem etwa halb so schweren Silber (Atomgewicht 107,9) eine vielfach überlegene Zunahme aufweist.

Von Wichtigkeit zur Prüfung der Hypothese würde es sein, die specifischen Wärmen dieser Körper bei verschiedenen Temperaturen kennen zu lernen. Ebenso könnte das Verhalten zur Wärmeleitung Aufschlüsse geben.

Auch das optische Verhalten (Metallreflexion) der Glanze in seiner Abhängigkeit von der Temperatur und das noch unbekannte elektrische (Dielektricitätsconstante und die Effecte von Hall und v. Ettingshausen-Nernst) verdienten eingehende Untersuchungen.

Der Vollständigkeit halber soll noch erwähnt werden, dass ein Versuch, eine Aenderung der Leitfähigkeit im magnetischen

---

1) F. Streintz, l. c.

Felde nachzuweisen, nicht von Erfolg begleitet war. Auch bei Bleiganz konnte ein derartiger Einfluss nicht festgestellt werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Das seinerzeit gesteckte Ziel, unter den Metalloxyden und Metallsulfiden Körper zu finden, die gleichzeitig beiden Klassen der Leiter, der metallischen und der elektrolytischen, angehören, ist nicht erreicht worden. Im Gegenteile zeigte es sich,

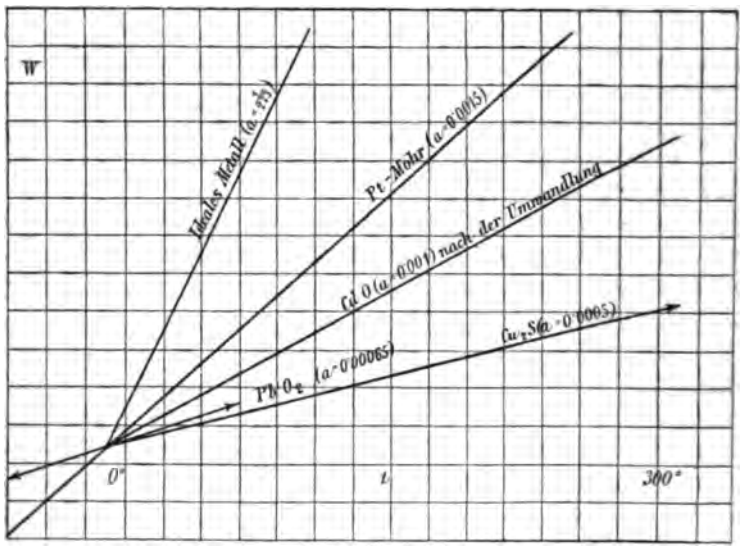


Fig. 6.

dass keinem der untersuchten Leiter elektrolytische Leitfähigkeit zukommt. Die positiven Ergebnisse lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Leiter bei gewöhnlicher Temperatur sind nur jene dunkelfärbigen Verbindungen, die sich unter hohen Drucken ohne Anwendung eines Bindemittels in bestimmte Formen von metallischem Glanz und metallischer Härte bringen lassen.

2. Die Verbindungen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur gut leiten, und zwar etwa innerhalb der Grenzen von 2,3—7,000 für $10^4\sigma$, besitzen positiven Temperaturcoefficienten, der jedoch bedeutend kleiner ist als jener der reinen Metalle (vgl. Fig. 6).

3. Die Verbindungen hingegen, deren Leitvermögen bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismässig gering ist, etwa $10^4\sigma > 50{,}000$, werden von der Temperatur in hohem Grade beeinflusst (PbS, HgS, Ag_2S und MnO_2).

4. Allen untersuchten Verbindungen wohnt das Bestreben inne, bei einer für die betreffende Verbindung wahrscheinlich charakteristischen Temperatur aus einem Gebiete schlechterer Leitfähigkeit in ein solches besserer überzugehen.

5. Leitet die höhere Sauerstoff- oder Schwefelstufe einer Verbindung nicht, dann ist auch die niedrigere ein Nichtleiter (Blei- und Mangansauerstoffverbindungen); leitet aber die betreffende Stufe, dann ist die nächst höhere ein besserer Leiter (MnO_2 und Mn_2O_7, Cu_2S und CuS).

Der zuletzt ausgesprochene Satz ist allerdings sehr hypothetischer Natur und müsste erst an einer Reihe von Verbindungen, die aus verschiedenen schwarzen Stufen bestehen, erprobt werden.

Die Untersuchung wurde grossenteils im physikalisch-chemischen Institute der Universität Göttingen ausgeführt. Ich danke nochmals meinem Freunde, Hrn. Prof. Nernst, für die gütige Bereitwilligkeit, mit der er mir die Mittel des Instituts in so reichlichem Maasse zur Verfügung gestellt hat.

(Eingegangen 20. August 1902.)

7. *Ueber das Zeeman-Phänomen; von Alfred Färber.*

(Auszug aus der Tübinger Dissertation.)

Die folgenden Untersuchungen haben sich zur Aufgabe gestellt, die Messungen über die magnetische Aufspaltung der Spectrallinien der Herren Runge und Paschen auf absolutes Maass zurückzuführen.

Die Untersuchungen der Herren Preston[1]), Lord Blythswood und Dr. Merchant[2]), Reese[3]), Kent[4]) zeigen, wie aus der aufgeführten Tabelle ersichtlich ist, Abweichungen von ungefähr 3 Proc. und mehr in dem nach H. A. Lorentz constanten Werte $\Delta\lambda/\lambda^2 H$ für homologe Linien.

	λ	Kent	Reese	Lord Blythswood u. Dr. Merchant	Preston
Zn	4680,38	16,5	17,0	—	17
	4722,26	14,9	15,3	14,95*	14,8
Cd	4678,37	16,4	17,0	—	—
	4800,09	14,6	15,5	—	—

* Homologe Quecksilberlinie.

Die Zahlen bedeuten hier, wie später, Werte der Grösse $10^{-5}\cdot\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}$, in der die Wellenlängen nach cm und die Feldstärken nach $cm^{-1/2} g^{1/2} sec^{-1}$ gemessen sind. Mein Ziel war die genaue Bestimmung der Aufspaltung einiger Linien in genau gemessenem Magnetfelde.

Das Hauptgewicht wurde auf die Linien 4678,37 Cd und 4680,38 Zn gelegt, die als Triplet erschienen und am besten gemessen werden konnten; ausserdem wurden noch Messungen

1) Th. Preston, Phil. Mag. (5) 47. p. 165—178. 1899.
2) Lord Blythswood u. Dr. Merchant, Phil. Mag. (5) 49. 1900.
3) H. M. Reese, Astrophys. Journal 12. p. 120—135. 1900.
4) N. A. Kent, Astrophys. Journal 13. p. 289—319. 1901.

an dem Sextett 4722,26 Zn und 4800,09 Cd und dem Triplet 3261,17 Cd vorgenommen. Hier mögen nur die Linien 4678 und 4680 in den Tabellen angeführt werden.

Ausführung der Versuche und Beschreibung der Apparate.

Als Lichtquelle diente der durch ein grosses Inductorium erzeugte, elektrische Funke, welcher parallel zu den Kraftlinien zwischen den Polen eines Elektromagnetes übersprang; am einen Pol war ein Zinkstreifen, am anderen, durch ein Glimmerblättchen isolirt, ein Cadmiumstreifen angebracht, sodass gleichzeitig auf derselben Platte sowohl die Zink- wie die Cadmiumlinien erhalten werden konnten. Damit die Linien ein Maximum der Schärfe zeigten, wurde eine Capacität parallel, eine geeignet abgeglichene Selbstinduction[1]) in Serie mit der Funkenstrecke eingeschaltet.

Der primäre Strom zum Inductorium wurde durch 24 Volt erzeugt und war mit einem Motorunterbrecher, der ein beliebiges Reguliren ermöglichte, verbunden.

Der Elektromagnet wurde bei starken Feldern durch 8—10 Amp., bei schwachen durch 2,8—3 Amp. erregt; es wurde also immer nur in der Nähe zweier Feldstärken beobachtet; die eine war im Mittel ungefähr 10500 [C.G.S.], die andere 20000 [C.G.S.].

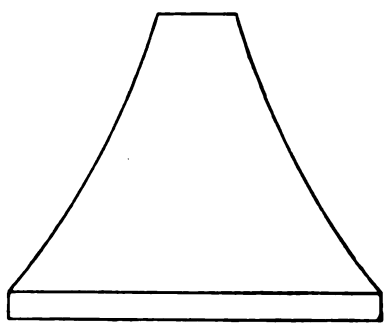


Fig. 1.

Die Pole waren mit kreisförmigen Stirnflächen von 0,9 cm Durchmesser versehen. Ihre Form geht aus beistehender Fig. 1 hervor. Der Polabstand war bei allen hier angeführten Versuchen 0,7 cm. Der Abstand der Pole blieb während der ganzen Untersuchung stets ungeändert.

1) G. A. Hemsalech, Compt. rend. **132.** p. 959—962 zeigt, dass eine geeignete Selbstinduction fremde Spectren beseitigt. Ausserdem erzielt man damit eine ausserordentliche Schärfe der Zn- und Cd-Linien selbst bei der grossen Dispersion des hier angewandten Spectrums.

Das Licht gelangte vom Elektromagnet zum Spalt, indem durch eine Linse ein scharfes Bild des Funkens auf dem Spalt entworfen wurde; von dort trafen die Strahlen einen Hohlspiegel, der um seinen halben Krümmungsradius ($r/2 = 342{,}8$ cm) vom Spalt abstand und demnach paralleles Licht nach einem Rowland'schen Concavgitter grösster Art, also mit möglichst grossem Auflösungsvermögen, sandte; der Krümmungsradius ϱ der Gitterfläche war 642,5 cm. Die Beugungsbilder lagen auf einer Curve sechsten Grades, deren Gleichung weiter unten aufgestellt ist. Ein Teil des in Betracht kommenden Zweiges der Curve, eines Ovals, der in der Nähe der Gitternormale lag, wurde empirisch bestimmt. Danach construirte ich eine hölzerne Camera.

Spalt und Gitterfurchen waren beide genau vertical gerichtet, also parallel. Denkt man sich durch den Mittelpunkt des Concavgitters die Horizontalebene gelegt und in dieser Ebene die Hauptnormale gezogen, so gilt für die Beugungsbilder in dieser Ebene bekanntlich die Gleichung:

$$(\sin\varphi + \sin\varphi')\,e = \pm\, m\lambda\,.$$

[φ Winkel der einfallenden Strahlen, φ' Beugungswinkel, e Gitterconstante, m Ordnung des Spectrums, λ Wellenlänge.]

Die vorhin erwähnte Curve sechsten Grades erhält man aus der allgemeinen Gleichung, wie sie z. B. die von Hrn Runge[1]) gegebene Theorie folgert:

$$\cos\varphi\left(\frac{\cos\varphi}{r} - \frac{1}{\varrho}\right) + \cos\varphi'\left(\frac{\cos\varphi'}{r'} - \frac{1}{\varrho}\right) = 0.$$

Setzt man nämlich r, den Radiusvector nach dem Lichtpunkt, in unserem Falle $=\infty$ und $\cos\varphi = \cos\psi = \text{const.}$, so erhält man mit Weglassung der Striche:

$$-\frac{\cos\psi}{\varrho} + \frac{\cos^2\varphi}{r} - \frac{\cos\varphi}{\varrho} = 0$$

oder:

$$r = \frac{\varrho\cos^2\varphi}{\cos\varphi + \cos\psi}.$$

In Punktcoordinaten:

$$\cos^2\psi\,(x^2 + y^2)^3 = [\varrho\,x^2 - x\,(x^2 + y^2)]^2,$$

eine Curve sechsten Grades.

1) H. Kayser, Handbuch der Spectroskopie p. 456.

Ist l die Länge der Gitterfurchen, so gilt für den Astigmatismus A die allgemeine Gleichung:[1])

$$A = \left[\varrho - a' + \frac{r'}{r}(\varrho - a)\right] \cdot \frac{l}{\varrho}.$$

Auf unseren speciellen Fall angewendet, erhält man:

$$A = [\varrho - r\cos\varphi - r\cos\psi]\frac{l}{\varrho}$$

oder

$$= [\varrho - r(\cos\varphi + \cos\psi)]\frac{l}{\varrho};$$

nun ist:

$$r(\cos\varphi + \cos\psi) = \varrho\cos^2\varphi,$$

also wird:

$$A = \varrho.(1 - \cos^2\varphi)\cdot\frac{l}{\varrho},$$

$$= l\sin^2\varphi.$$

Für $\varphi = 0$, also das Beugungsbild in der Normale, wird $A = 0$; deshalb wurde das Gitter so gedreht, bis die oben erwähnten Linien in möglichster Nähe der Gitternormale lagen; 4678,37 und 4680,38 waren am nächsten, daher auch am besten punktförmig abgebildet, und deshalb zur Messung am besten geeignet.

3261,17 war dritter Ordnung, die anderen Linien zweiter Ordnung. Es wurde 20—30 Min. exponirt, während welcher Zeit sich durch einfache Stromregulirung leicht ein constantes Magnetfeld erhalten liess.

Vor und nach jeder Aufnahme wurde die Intensität des Feldes vorläufig vermittelst der Widerstandsänderung einer Wismutspirale bestimmt, welche von der Firma Hartmann & Braun in Frankfurt a. M. geliefert worden war.

Der Widerstand dieser Spirale war ausserhalb des Feldes bei 20° C. 6,04 Ohm; die Spirale wurde stets in die Mitte des Feldes so gebracht, dass die Kraftlinien die Ebene der Spirale senkrecht durchschnitten.

---

1) l. c. p. 468.

Die Widerstände wurden mittels einer Wheatstone'schen Brücke und eines empfindlichen Spiegelgalvanometers gemessen. Das Galvanometer war zum Schutz gegen den nahen, nur $3^1/_2$ m entfernten Magnet mit einem starken Eisenmantel umgeben.

Bei den Widerstandsmessungen wurde gleichzeitig stets die Temperatur abgelesen und alle Angaben auf 20° C. reducirt. Geringe Temperaturschwankungen bringen nämlich bei starken Feldern erhebliche Widerstandsänderungen hervor. Da nun die Temperatur von Versuchsreihe zu Versuchsreihe wechselte, so war es nötig, die Aenderung des Widerstandes innerhalb der vorkommenden Temperaturgrenzen zu untersuchen. Mit Hülfe der folgenden Tabelle, welche sich daraus ergab, reducirte ich auf 20° C.

Versuchsreihe. Starkes Feld.

$t°$	w_H Ohm	$t°$	w_H Ohm
16,8	12,59	19,1	12,27
17	12,55	20,1	12,20
17,6	12,49	20,7	12,17
18,0	12,45		

Bei schwachen Feldern war bei den vorkommenden Temperaturen keine Correction nötig.

In Tab. 1 sind neun starke Felder, in Tab. 2 drei schwache Felder angeführt, deren Intensität mittels der Spirale vorläufig bestimmt war.

w_H ist der Widerstand im Feld, w der Widerstand ausserhalb. $w_H - w/w$ sei zur Abkürzung gleich Z gesetzt; Z ist nämlich innerhalb kleiner Bereiche proportional der Feldstärke H, bei starken Feldern sogar innerhalb grösserer Bereiche. $\Delta\lambda$ in A.-E. ist der Abstand der äusseren Componenten eines Triplets.

Die Aufspaltung $\Delta\lambda$ wurde mit Hülfe eines geprüften Comparators gemessen. Da innerhalb kleiner Bereiche $\Delta\lambda$, wie die Rechnung zeigt, proportional dem Bogen Δs ist, so kann, sobald der Maassstab $d\lambda/ds$ bekannt ist, leicht $\Delta\lambda$ gefunden werden.

Es wurde z. B. auf einer Platte gemessen:

Abstand der Mitte des Triplets 4678
Von „ „ „ Sextetts 4722 . . . . . 18,315 mm
Differenz der Wellenlängen . . . . . 48,890 A.-E.

$$\text{Somit Maassstab: } \frac{48{,}890}{18{,}315} = 2{,}396 \text{ A.-E. pro mm}$$

Abstand der äusseren Componenten des Triplets 4678 0,169 mm

Folglich Aufspaltung: $\Delta\lambda = 0{,}169 \,.\, 2{,}396 = 0{,}405$ A.-E.

Tabelle 1.

Starke Felder.

$Z =$	0,9422	0,9889	1,001	1,015	1,087	1,093	1,107	1,117	1,131
λ	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$
4678,37	0,7983	0,8387	0,8505	0,8577	0,9222	0,9253	0,9420	0,9522	0,9588
4680,38	0,7984	0,8459	0,8505	0,8600	0,9222	0,9301	0,9425	0,9522	0,9612

Tabelle 2.

Schwache Felder.

$Z =$	0,4163	0,4210	0,4806
λ	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$
4678,37	0,4050	0,4050	0,4603
4680,38	0,4074	0,4070	0,4608

Reducirt man alle Aufspaltungen auf $Z = 1$, so ergeben die erhaltenen Werte von $\Delta\lambda$ eine mittlere Abweichung von ungefähr $^3/_{000}$ bei starken Feldern, bei schwachen Feldern ist sie grösser. Man sieht hieraus bereits, dass $\Delta\lambda$ proportional mit Z, also auch mit H wächst.

Zum Beispiel: Für die Linie 4678 wird auf $Z = 1$ reducirt:

$\Delta\lambda =$ | 0,8473 | 0,8481 | 0,8496 | 0,8450 | 0,8484 | 0,8465 | 0,8509 | 0,8525 | 0,8478 |

bei starken Feldern.

Aichung der Spirale durch die Messung der Felder in absolutem Maass.

Unter den zahlreichen Methoden zur Messung von magnetischen Kraftfeldern habe ich eine von Hrn. A. Cotton[1]) ausführlich beschriebene Methode gewählt, die jetzt erläutert werden soll.

Ein Leiter von der Länge l cm werde an die zu messende Stelle eines Magnetfeldes von der gesuchten Stärke H [C.G.S.] senkrecht zu den Kraftlinien gebracht und ein Strom von der Stärke i Amp. durchgeschickt; er erfährt dann die abstossende Kraft:

$$H.l.\frac{i}{10} \text{ Dynen};$$

diese Kraft wird gemessen durch K Grammgewichte, also $K.g$ Dynen; es besteht also die Gleichung:

$$K.g = H.l.\frac{i}{10},$$

oder:

$$H = \frac{10.K.g}{l.i} \text{ [C.G.S.]},$$

wo g die Erdbeschleunigung darstellt. Zu diesem Zwecke wurde auf einen etwa 70 cm langen, rechteckigen Holzstab, dessen Seiten AB und CD gut parallel waren, ein dünnes Metallband (Kupfer, später Zinn) $ABCD$ sorgfältig aufgelegt; das Holz war paraffinirt. Die Enden A und D tauchten in mit Quecksilber gefüllte Paraffinnäpfchen, die am oberen Ende des Stabes befestigt waren, und welche die Stromzuführung vermittelten. Es wurden zwei solcher Apparate mit verschiedenen Längen $BC = l$ zur Messung benutzt.

Der Apparat wurde dann frei beweglich, also vertical am einen Ende des Wagebalkens einer gewöhnlichen Wage aufgehängt, sodass der Leiter $BC = l$ in der Mitte des Feldes, senkrecht zu den Kraftlinien orientirt war. Die feste Stütze der Wagebalken trug zwei weitere mit Quecksilber gefüllte Näpfe. Diese waren mit den vorher erwähnten durch Bügel

1) A. Cotton, Compt. rend. 126. 1898.

sehr feinem Kupferdraht in leitender Verbindung. Auf
Weise konnte die Reibung der Drähte im Quecksilber
in Minimum gebracht werden.

Der Strom von der Stärke i Amp. floss durch ein Präcisions-
remeter, das nachträglich mit einem Silbervoltameter ge-
wurde.

Um die Einflüsse der Anziehungen der Wagebalken durch
Magnet zu eliminiren, wurde zuerst der Elektromagnet
t und dann der Nullpunkt der Wage bestimmt;
uf wurde der Strom durch den Leiter BC ge-
kt und durch Gewichte der frühere Nullpunkt
Wage hergestellt. Um kleinere Gewichte ent-
ich zu machen, wurde die Stromstärke so
verändert, bis die Wage auf ihren alten
unkt zurückkam. Der Nullpunkt wurde durch
ingungsbeobachtungen bestimmt; dabei war oft
Anziehung des Leiters BC durch die Pole
rlich, was aber durch leichtes Klopfen auf
Magnet und durch Anbringung einer weiteren
ichtung beseitigt werden konnte. Es wurde näm-
m unteren Ende des Stabes $ABCD$ isolirt vom
llbande an einem sehr dünnen Platindraht ein
cht befestigt, das mit zwei Flügeln versehen
dieses Gewicht befand sich in destillirtem
er und hinderte eine seitliche Bewegung gegen die Pole,
sacht durch die Anziehung der Pole. Bei bestimmter
richtung orientirt sich die Stromfläche von selber so,
sie möglichst viele Kraftlinien einfasst, also zu ihnen
echt steht. Diese Stromrichtung benutzte ich stets.

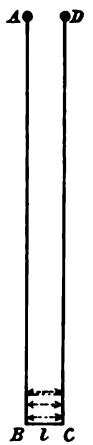


Fig. 2.

Die Länge l wurde als Abstand der Mitten der parallelen
n AB und CD auf tausendstel Millimeter genau gemessen.
Iessung erfolgte an drei bis vier verschiedenen Stellen, welche
dem unteren Ende im Magnetfeld hingen; l war das
netische Mittel aus den gefundenen Zahlen. Für den
Leiter fand sich:

0,6175 cm
0,6195
0,6200

also Mittel: $l = 0{,}6190$ cm

Der andere Leiter hatte die mittlere Länge:

$$l = 0{,}4471 \text{ cm},$$

g wurde nach den Messungen des Hrn. Koch[1]) mit 980,9 cm in Rechnung genommen.

Beim Silbervoltameter, welches zur Aichung des Ampèremeters benutzt wurde, führte ich zwei Messungen aus, wovon die eine hier angeführt sei:

Beobachtet mit dem Ampèremeter:	i
	0,608
	0,607
	0,609
	0,609
Mittel:	0,608 Amp.

Dauer der Zersetzung: 18 Min. 34 sec.

Tiegel mit Niederschlag:	45,911 g
Tiegel ohne Niederschlag:	45,355 g
Gewicht des Silbers:	0,556 g

Also *gerechnet*: $i = 0{,}6099$ Amp.

Die Angaben des Ampèremeters zeigten also eine Abweichung von $^{9}/_{000}$, was durch die zweite Messung auch bestätigt wurde.

Das Verhältnis der Wagebalken war 1,00008, es war also in dieser Hinsicht keine Correction nötig.

Beispiel der Messung eines Feldes. [$l = 0{,}6190$ cm.]

Zuerst wurde der Magnet erregt, dann der Nullpunkt der Wage bestimmt; jetzt wurde der Strom durch den Leiter geschickt und 1,50 g aufgelegt; mittels eines Schleifcontactes wurde der Strom langsam verändert und Nullpunktsbeobachtungen gemacht; war der alte Nullpunkt erreicht, so

1) H. R. Koch, Jahreshefte d. Vereins f. vaterl. Naturkunde in Württemb. p. 356—408. 1901.

wurde die Stärke des Stromes abgelesen, sie war 1,180 Amp. Somit

$$H = \frac{10 \cdot 1{,}50 \cdot 980{,}9}{0{,}6190 \cdot 1{,}180}\ [\text{C.G.S.}] = 20920\ [\text{C.G.S.}].$$

Die Tabellen 3 und 4 zeigen mehrere solcher Messungen:

Tabelle 3.

Starke Felder.

	Z	i Amp.	K g	H [C.G.S.]	H für $Z=1$ [C.G.S.]
$l = 0{,}6190$ cm	0,9736	1,180	1,50	20 920	21 480
	1,012	1,162	1,58	21 550	21 290
	1,051	0,710	1,00	22 320	21 230
	1,070	0,669	0,950	22 780	21 340
	1,086	1,167	1,70	23 120	21 300
$l = 0{,}4471$ cm	0,8853	0,985	0,850	18 940	21 480
	0,8997	0,958	0,850	19 470	21 640

Also **Mittelwert für $Z = 1$: $H = 21\,400$ [C.G.S.]**

Tabelle 4.

Schwache Felder.

	Z	i Amp.	K g	H [C.G.S.]	H für $Z=1$ [C.G.S.]
$l = 0{,}6190$ cm	0,3715	1,229	0,70	9 027	24 300
	0,4153	1,000	0,64	10 160	24 410
$l = 0{,}4471$ cm	0,3698	0,965	0,40	9 096	24 600
	0,4319	1,158	0,55	10 480	24 170

Also **Mittelwert für $Z = 1$: $H = 24\,370$ [C.G.S.]**

Der kleinere Leiter (0,4471 cm) ergiebt ein wenig stärkere Felder. Doch ist die Abweichung so gering, dass die Gleichförmigkeit des Feldes in einem kreisförmigen Querschnitt von 0,6 cm Durchmesser als bewiesen gelten kann.

In Tab. 3 ist der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtung $^{7}/_{000}$, des Endresultates $^{3}/_{000}$.

In Tab. 4 ist der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtung $^{7}/_{000}$, des Endresultates $^{4}/_{000}$.

Man sieht aus den Werten für $Z = 1$ von H, dass in dem Zwischenraum von 12000—24000 [C.G.S.] Z nicht mehr proportional H ist. Die der Spirale von Hartmann & Braun beigegebene Curve ergiebt:

für $Z = 0{,}5$ (also schwaches Feld) $H = 10\,500$,
nach Tab. 4 wird $H = 12\,180$.

Bei starken Feldern zeigt die Curve:

für $Z = 1$ $H = 21\,000$,
während aus Tab. 3 $H = 21\,400$ folgt.

Ist also der Fehler der beigelegten Aichcurve hier nur $^{1,9}/_{00}$, so beträgt er bei schwachen Feldern $^{14}/_{00}$.

Die der Theorie gemäss proportional dem Felde stattfindende Aufspaltung der Spectrallinien bestätigt diesen Fehler der Aichcurve der Firma.

Aus den Tab. 3 u. 4 können nun sofort die Felder der Tab. 1 u. 2 berechnet werden; sie sind in den Tab. 5 u. 6 zusammengestellt. Daraus ist der Wert $\Delta\lambda/\lambda^2 H$ abgeleitet.

Tabelle 5.

Neun starke Felder.

$Z =$	0,9422	0,9889	1,001	1,015	1,087
$H =$	20 160	21 160	21 410	21 730	23 250
λ	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{-5}$
4678,37	18,09	18,11	18,15	18,04	18,12
4680,38	18,08	18,25	18,13	18,07	18,12

$Z =$	1,093	1,107	1,117	1,131
$H =$	23 370	23 700	23 890	24 190
λ	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{-5}$
4678,37	18,09	18,16	18,21	18,11
4680,38	18,17	18,15	18,20	18,14

Tabelle 6.

Drei schwache Felder.

Z = H =	0,4163 10 160	0,4210 10 260	0,4806 11 710
λ	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10-5$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10-5$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10-5$
4678,37	18,24	18,04	17,96
4680,38	18,33	18,11	17,94

Die Mittelwerte für die beiden Linien sind in Tab. 7 für starke Felder, in Tab. 8 für schwache Felder zusammengestellt.

Tabelle 7.

Starke Felder.

λ	Mittelwert von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10-5$	Mittl. Fehler der einzelnen Beobachtungen	Mittl. Fehler des Endresultates
4678,37 4680,38	18,12 18,14	$^3/_{000}$ $^3/_{000}$	$^2/_{000}$ $^2/_{000}$

Tabelle 8.

Schwache Felder.

λ	Mittelwert von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10-5$	Mittl. Fehler der einzelnen Beobachtungen	Mittl. Fehler des Endresultates
4678,37 4680,38	18,08 18,13	$^6/_{000}$ $^1/_{00}$	$^5/_{000}$ $^7/_{000}$

Für die beiden homologen Linien 4678 und 4680 hat man also als Mittelwert:

18,13 bei **starken** Feldern,
18,11 bei **schwachen** Feldern.

Der Wert **18,13** hat wohl wegen der grösseren Anzahl von Messungen (9 gegen 3) ein grösseres Gewicht,

Nach dem von den Herren Runge und Paschen[1]) neulich mitgeteilten Gesetz, wonach die Aufspaltungen der Linien

1) C. Runge u. F. Paschen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1902; [Sitzung vom 6. Februar und 10. April 1902].

immer ein gewisses ganzes Vielfaches ein und derselben Zahl sind, wären nun alle anderen Aufspaltungen leicht zu berechnen; der Wert 18,13 der zwei Triplets muss nach Runge und Paschen dem Vierfachen der Zahl entsprechen. Danach müssen die sonst noch vorkommenden Aufspaltungen $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{-5}$ betragen:

$$\begin{aligned} & 2{,}266 \\ a = \; & 4{,}532 = 1\,a \\ & 9{,}064 = 2\,a \\ & 13{,}60 = 3\,a \\ & 18{,}13 = 4\,a \\ & 22{,}66 = 5\,a \end{aligned}$$

Ergebnisse.

Die vorstehenden Untersuchungen zeigen, dass die Aufspaltung der untersuchten Linien proportional dem Felde stattfindet.

Ob diese Proportionalität bei stärkeren Feldern nicht mehr stattfindet, wie es die Arbeiten der Herren Kent und Reese anführen, lässt sich hier nicht sagen, da das stärkste Feld nur 24000 [C.G.S.] war.

Der Wert 18,13 für $\Delta\lambda/\lambda^2 H$ der Linien 4678 und 4680 scheint nach den aufgestellten Erwägungen einen wahrscheinlichen Fehler von $^1/_{100}$ nicht zu übersteigen. Er scheint genauer als durch die bisher vorliegenden Arbeiten bestimmt zu sein. Unter Zugrundelegung des Wertes 18,13 besässe man ein Mittel, bei gegebener Aufspaltung die Stärke eines Magnetfeldes mit grosser Genauigkeit zu bestimmen.

(Eingegangen 31. August 1902.)

8. *Zur Demonstration elektrischer Schwingungen; von L. Zehnder.*

Die elektrischen Schwingungen haben in neuerer Zeit eine immer grössere Bedeutung erlangt, teils in theoretischer Beziehung, bezüglich ihrer Bestätigung der Maxwell'schen Theorie, teils in praktischer Beziehung, bezüglich ihrer Anwendung auf die Funkentelegraphie, sodass es wohl berechtigt erscheint, der Demonstration derselben — auch in Schulen — eine grössere Aufmerksamkeit zuzuwenden. In einer Vorlesung über elektrische Schwingungen im letzten Wintersemester und in einem kürzlich stattgehabten physikalisch-mathematischen

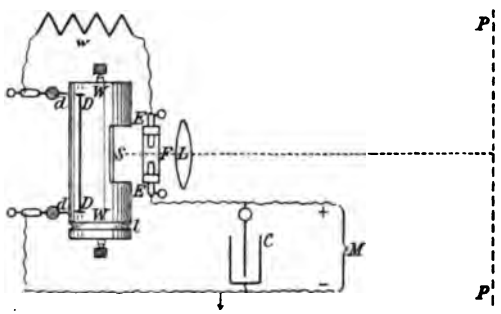


Fig. 1.

$^1/_{7,5}$ natürl. Grösse.

Feriencursus habe ich nun mehrere objective Demonstrationen elektrischer Schwingungen gemacht, die mir in der gewählten Ausführung nicht nur neu, sondern auch sehr bequem ausführbar erscheinen, weshalb ich dieselben hier kurz beschreiben möchte.

1. Die Versuche von Feddersen[1]) über Kondensatorentladungen lassen sich mit Hülfe eines einfachen rotirenden Spiegels demonstriren: Eine in Lagern oder Spitzen drehbare cylindrische isolirende Walze *W* (Fig. 1) aus trockenem Holz oder zweckmässiger aus einem guten Isolator, z. B. aus Hart-

1) W. Feddersen, Pogg. Ann. **116.** p. 132. 1862.

gummi hergestellt, ist auf einer Seite ausgeschnitten und trägt hier den Spiegel *S*. Ein gewöhnlicher gut versilberter etwa 25 qcm grosser Spiegel kann genügen. Dem Spiegel gegenüber ist auf der Walze ein I-förmiger Draht *D D* befestigt, der den Stromschluss des Condensators *C* in derjenigen Stellung der Walze bewirken muss, in der von der Funkenstrecke *F* durch Spiegel *S* und Linse *L* (13 cm Brennweite) ein scharfes Bild auf dem (durchscheinenden) Papierschirm *P* entworfen wird. Demnach stehen dem Draht *D* da, wo er kreisförmig gebogen der Walze angepasst ist, zwei Drähte *d d*, in isolirenden Stützen verstellbar, gegenüber, sodass sie jenem Drahtstück *D* fast bis zur Berührung genähert werden können. Die Funkenstrecke *F* wird zweckmässig durch zwei in einem ⌴-förmigen Hartgummistück isolirte kurze Eisenstangen *E E* (von 0,75 cm Dicke) gebildet, die überall abgerundet und da, wo der Funke entstehen soll, ganz mit Siegellack überzogen sind, bis auf einen kleinen Kreis an der Kuppe von nur $^1/_2$ bis $^1/_4$ mm Durchmesser, sodass die Funken an einer ganz genau vorgeschriebenen und sich gleich bleibenden Stelle überspringen müssen. Die Funkenstrecke *F* ist senkrecht zur Ebene der Zeichnung verstellbar, damit das Funkenbild auf dem Schirm *P* an passender Stelle erzeugt werden kann. Je nach den verfügbaren Elektricitätsquellen und Condensatoren wird die Funkenstrecke *F* grösser oder kleiner gewählt, z. B. etwa 0,6—1,0 cm. Daher richtet man sie zweckmässig zum Verstellen in axialer Richtung ein, namentlich in Anbetracht der zu verschiedenen Jahreszeiten verschiedenen Leistungsfähigkeit der etwa zu benutzenden Elektrisirmaschinen. Ein kleiner neben der Funkenstrecke *F* angebrachter Schirm blendet die directe Lichtwirkung des Funkens auf den Projectionsschirm ab. Bei *w* wird ein geeigneter gut isolirter Widerstand eingeschaltet. Der Condensator *C* ist einerseits an die Erde, andererseits an die Funkenstrecke *F* angeschlossen, sodass der Entladung die Bahn *C E F E w d D D d C* geboten ist. Die Walze *W* trägt am einen Ende einen Schnurlauf *l* und kann durch irgend einen verfügbaren Rotationsapparat angetrieben werden.

Der in Fig. 1 in $^1/_{7,5}$ natürlicher Grösse gezeichnete Apparat wurde von unserem Institutsmechaniker hergestellt, und zwar

liess ich auf die Eisenstangen *E* und auf die Drähte *d* Schraubengewinde schneiden, sodass sie durch Drehung in ihren Hartgummistützen axial verschoben werden. Ferner ordnete ich an jenen Stangen *E* und Drähten *d* gut abgerundete Klemmen an (wie aus der Figur ersichtlich ist), deren Schrauben kugelige Köpfe tragen.

Uebrigens habe ich schon ganz gute Resultate mit einem viel einfacheren Apparat erhalten, bei dem die mit Spiegel und mit I-Drahtstück versehene Holzwalze direct auf die Axe eines kleinen Elektromotors aufgesetzt war. Den beiden Enden des Drahtes *D* wurden zwei gewöhnliche auf Siegellack isolirt befestigte Leitungsdrähte *d* durch passendes Heranbiegen genähert, und die zwei Eisenstangen *E* mit angelöteten Leitungsdrähten waren gleichfalls auf Siegellackstangen genügend isolirt in passendem, nicht gar zu kleinem Abstand vor dem rotirenden Spiegel befestigt. Als Elektricitätsquelle kann irgend eine kräftige Elektrisirmaschine dienen, als Condensator eine Leydener Flasche oder eine Batterie von solchen in Parallelschaltung.

Bei meinen Darstellungen lud ich beispielsweise eine Batterie von vier grossen parallel geschalteten Leydener Flaschen, jede von ungefähr 0,007 Mikrof. Capacität, durch eine Holtz'sche Influenzmaschine *M* von 55 cm Scheibendurchmesser. Dabei erhielt ich auf dem in 2 m Abstand vom Spiegel aufgestellten Schirm *P* hübsche, in einem grossen Hörsaal sichtbare Entladungserscheinungen (wie sie von Feddersen beschrieben wurden), so oft der Funke sprang, was je nach der mehr oder weniger schnellen Drehung der Maschine in kleineren oder grösseren Bruchteilen einer Minute geschah. Mit *nicht*-rotirendem Spiegel erhält man das einfache Funkenbild, mit rotirendem Spiegel erscheint dasselbe verbreitert. Schaltete ich

Fig. 2.

bei *w* eine etwa 0,3 cm weite, 13 m lange Glasrohrleitung (Biegeröhren durch Gummischläuche *g*, Fig. 2, verbunden) ein, die mit schwach angesäuertem Wasser gefüllt war, so sah ich im Funkenbild Partialentladungen, bei nur etwa 6—10 Umdrehungen des Spiegels in der Secunde. Bei genügend ver-

kürzter Rohrleitung (0,25 cm weit und 1,5 m lang) wurden die Entladungen continuirlich. Man erkannte deutlich das fahnenartig ausgeschlitzte rote Funkenende, das von Feddersen zuerst beobachtet wurde. Schaltete ich endlich die Secundärspule eines kleinen Funkengebers (Keiser & Schmidt, 17 cm Abstand zwischen den Secundärklemmen) bei w als Widerstand mit grosser Selbstinduction in die Leitung ein, so erhielt ich weit auseinandergezogen bei der angegebenen Umdrehungszahl des Spiegels eine Entladungsart, die man nach Feddersen als die oscillatorische deuten mag, oft als ein deutlich sichtbares Band von über 1 m Länge, welches Band fünf und noch mehr Einzelentladungen aufwies.

Mit vier kleinen parallel geschalteten Leydener Flaschen, jede von etwa 0,002 Mikrof. Capacität, bekam ich in derselben objectiven Darstellungsweise, aber in nur 1 m Schirmabstand vom Spiegel, gleichfalls deutlich sichtbar die weit auseinandergezogenen Entladungserscheinungen. Ja schon mit zweien von diesen kleineren Leydener Flaschen liessen sich die Erscheinungen gut objectiv zur Darstellung bringen, wenn auch dabei die Lichterscheinungen weniger hell waren.

2. Die Paalzow'schen Versuche[1]) demonstrire ich mit einer 62 cm langen und durchweg 3,5 cm weiten cylindrischen Geisslerröhre, die neben die etwa 12—13 cm voneinander abstehenden Pole eines kräftigen Hufeisenelektromagnetes gelegt wird. Mit *kleiner* Funkenstrecke im Schliessungsdrahtkreis des Condensators oder *ohne* solche erhält man in der Röhre eine einfach geknickte Funkenbahn, mit passend vergrösserter Funkenstrecke die anderen Erscheinungen, wie sie von Paalzow gefunden worden sind, beispielsweise auch eine doppelte Knickung, hin- und hergehenden Strömen entsprechend.

3. Das Funkenbild kann man sodann in einfachster Weise auseinanderziehen, indem man, nach Analogie mit den Hörnerblitzableitern und -ausschaltern der Elektrotechnik, zwei gebogene Metallstangen (Eisenstangen von 0,6 cm Durchmesser) in verticaler Ebene gut isolirt aufstellt, wobei $a\,a$ (Fig. 3) eine den benutzten Condensatoren und Elektricitätsquellen entsprechende passende Funkenlänge darstellt (0,6—1,2 cm

1) A. Paalzow, Pogg. Ann. 112. p. 567. 1861.

und mehr). Durch die Erhitzung der Luft im Funkencanal wird dieser nach oben getrieben, die aufeinander folgenden Entladungen erscheinen vertical übereinander und lassen sich auf einen Schirm projiciren, weit herum sichtbar, wenn genügende Capacitäten benutzt werden. Wesentlich stärker wird das Funkenbild auseinandergezogen, wenn man die Luft in der Umgebung der Funkenbahn durch einen grösseren Ventilator kräftig in die Höhe bläst, wie es Klingelfuss[1]) gethan hat.

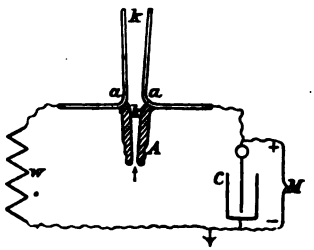


Fig. 3.

Es ist aber wohl einfacher und leichter durchführbar, die beiden Eisenstangen der beschriebenen Hörnerfunkenstrecke zwischen zwei Glasplatten zu kitten oder durch Beilegen von Gummistreifen so zwischen jene zu klemmen, dass ein geschlossener Luftcanal *k k* (Fig. 3) entsteht, in den man durch das Ansatzstück *A* (trockene) Luft einbläst, z. B. mit einem gewöhnlichen Handblasebalg oder sonst mit irgend einem Gebläse. Lädt man die Leydener Flaschen durch den Oeffnungsstrom eines Funkeninductors und wählt man die Funkenstrecke *a a* nicht grösser, als dass bei jedem Oeffnungsstrom noch ein Funke übergeht, so kann man leicht mit der einen Hand den Strom öffnen und zugleich mit der anderen Hand oder mit dem Fuss den Blasebalg zusammendrücken, sodass die Luft unter Druck aus- und durch die Bahn *k k* hindurchströmt, wodurch die Funkenbahn abgeblasen wird.

Fig. 4 zeigt sechs aufeinander folgende photographische Aufnahmen solcher Funkenbilder, jedes derselben erzeugt durch *einmalige* Oeffnung eines Stromes von etwa 20 Amp. in einem Klingelfuss'schen Inductor von 40 cm Funkenlänge unter Einschaltung der oben erwähnten vier kleineren Leydener Flaschen. Der kleinste Abstand *a a* der beiden Eisenstangen betrug 1,2 cm. Zu gleicher Zeit wurde der Strom geöffnet durch rasches Herausziehen eines amalgamirten Kupferstiftes aus Quecksilber und der Blasebalg zusammengedrückt, also

1) F. Klingelfuss, Ann. d. Phys. 5. p. 887. 1901.

Luft durch die Bahn *k k* (Fig. 3) hindurchgeblasen. Die beiden seitlichen schwach hervortretenden schrägen Streifen sind die Abbildungen der schrägen, durch die Funkenentladung beleuchteten Eisenstangen, der Fig. 3 entsprechend. Zwischen diesen sieht man in jedem Funkenbild mehrere Einzelentladungen. Dieselben sind in den beiden Funkenbildern *a* und *c* einander so nahe benachbart, dass man nur bei genauerer Betrachtung ihre Anzahl ermitteln kann. Immerhin erkennt man bei *a* deutlich zwei Einzelentladungen, bei *c* drei stärkere und daneben noch schwächere Einzelentladungen. Das Funkenbild *b* lässt (die Reproduction im Text versagt hier) fünf stärkere Einzelentladungen erkennen, von denen aber zwei Paare nur sehr wenig getrennt sind, und ausserdem noch zwei ganz schwach ausgeprägte Einzelentladungen. Auf den ersten Blick erkennt man in *d* sechs, in *e* vier und in *f* sieben völlig getrennte Einzelentladungen, zum Teil noch von Nebenentladungen begleitet.

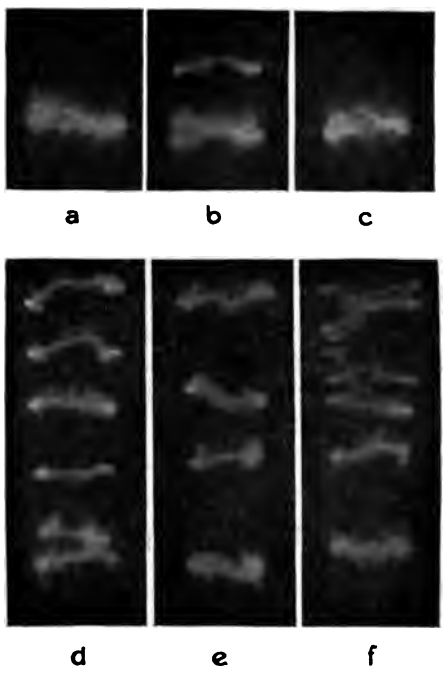


Fig. 4.

Ich hebe nochmals hervor, dass alle Einzelentladungen jedes einzelnen Funkenbildes in ihrer Gesamtheit nur einem einzigen Oeffnungsstrom des Klingelfuss'schen Funkeninductors ihre Entstehung verdanken. Es kann aber sicher keine Rede davon sein, dass wir hier die Einzelentladungen der oscillatorischen Condensatorentladungen nebeneinander ausgebreitet vor uns haben. Die Schwingungsdauer der letzteren ist viel zu gering, als dass wir durch den mässig starken Luftstrom der benutzten Gebläse die oscillatorische Flaschen-

entladung in dieser Weise auflösen könnten. Vielmehr scheint die Stromlieferung des Inductors so lange anzudauern, dass die Leydener Flaschen inzwischen nicht nur einmal, sondern mehrmals geladen und durch die gebotene Funkenstrecke wieder entladen werden. Auch der ganze Charakter des Entladungsbildes und die unregelmässige Anordnung der Einzelfunken in jedem Funkenbild lässt eher auf Partialentladungen als auf oscillatorische Entladungen schliessen.

Mit einem ganz kleinen Inductor von 10 cm Funkenlänge, welchen mir Klingelfuss, der sonst nur wesentlich grössere Inductoren herstellt[1]), auf meinen Wunsch eigens für solche Versuche wickeln liess (dafür und für die Ueberlassung dieses

Fig. 5.

kleinen Inductors sei ihm hiermit bestens gedankt), habe ich in einer entsprechend kleineren Hörnerfunkenstrecke (von $a\,a = 0{,}6$ cm kleinstem Abstand der 0,45 cm dicken Eisenstangen) ähnliche, aber kleinere Funkenbilder erhalten, wie sie nebenbei in Fig. 5, *a*—*f* dargestellt sind. Die beiden gebogenen Eisenstangen kittete ich hierbei offen auf eine einzige Glasplatte in der in Fig. 3 angedeuteten Lage. Weil aber die Funkenbilder der Fig. 4 offenbar sehr verschieden starken Luftströmungen im Augenblicke der Stromöffnung ihre Entstehung verdanken, sodass die Einzelentladungen derselben ganz verschieden weit auseinandergezogen wurden, habe ich nunmehr den regelmässigeren und länger andauernden Luftstrom eines Doppelblasebalges (des Glasbläsertisches) benutzt. Dagegen liess ich den Luftstrom ganz einfach aus einer unmittelbar unter der Funkenstrecke *a a* angebrachten verticalen,

1) Fr. Klingelfuss & Cie., Elektrotechnische Fabrik in Basel.

genügend weiten Glasröhre in der Richtung *A A* (Fig. 3) aufsteigen, ohne denselben weiter zu begrenzen. In der That sind in diesem Fall die sechs Funkenbilder viel gleichmässiger geworden. Man erkennt in jedem derselben eine grössere Zahl von Einzelentladungen, von Partialentladungen, von drei bis zu neun derselben, ganz abgesehen von den kleineren Nebenentladungen. Auch diese Funkenbilder verdanken ihre Entstehung nur einer Ladung jener oben erwähnten vier kleinen Leydener Flaschen durch einen einzigen Oeffnungsstrom.

4. Ferner kann man durch magnetische Kräfte die Funkenbahn ablenken, indem man einen kräftigen Magnetpol unmittel-

Fig. 6.

bar neben die kürzeste Funkenbahn *a a* (Fig. 3) bringt, die Magnetaxe senkrecht zu der Zeichnungsebene gerichtet. Bei centrischer Anordnung des Magnetpoles zur Funkenstrecke wird die Funkenbahn nach oben oder nach unten abgelenkt in bekannter Weise, je nach Polart und Entladungsrichtung. Auch in dieser Weise lassen sich die verschiedenartigen Entladungen demonstriren und untersuchen. Fig. 6, *a—f* zeigt einige Entladungen der früher erwähnten vier grossen parallel geschalteten, durch die Influenzmaschine geladenen Leydener Flaschen, unter Einschaltung der Secundärspule des Funkengebers als Widerstand, wie oben beschrieben. Bei *a* ist die Funkenbahn nur infolge der Erhitzung der Luft etwas verbreitert, bei *b*, *c*, *d*, *e*, *f* haben wir dagegen fünf magnetisch

abgelenkte Entladungen. Auch in diesen Figuren erkennt man links und rechts die Begrenzung der Funkenbilder durch die schrägen Eisenstangen, auf denen die Spiegelbilder der helleren Lichterscheinungen noch zu sehen sind. Auf diese Figuren gedenke ich in einer späteren Arbeit zurückzugreifen.

5. Für die Hertz'schen Versuche habe ich an der früher von mir beschriebenen Vacuumröhre[1]) auf Drude's persönliche Anregung hin die für die Hertz'schen Funken bestimmten Elektroden *kürzer* gemacht. Es gelang mir, die Länge derselben auf 2,5—3 cm herunterzubringen, bis zu der Stelle, wo dieselben aus der Glasröhre heraustreten. Ausserdem ordnete ich diese Elektroden schräg zu einander an (Fig. 7, Querschnitt der Röhre), anstatt geradlinig wie bei der früher beschriebenen Röhre. Dadurch rücken die Drahtenden da, wo die Elektroden aus der Röhre heraustreten, bis auf 2,5 cm aneinander heran, sodass nunmehr mit dieser Röhre viel kleinere Wellenlängen als mit der früheren gemessen werden können.

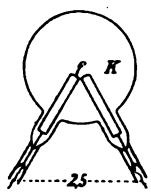


Fig. 7.

6. Diese Aenderung der Elektroden war nicht wohl anders zu erreichen als durch gleichzeitige Vergrösserung der Kugel *K*, in der die Hertz'schen Funken zu stande kommen. Nun zeigte sich aber, dass diese neue Röhre auf Hertz'sche Schwingungen empfindlicher reagirt und unter sonst gleichen Umständen heller leuchtet, als die früher beschriebene. Daher habe ich versucht, die Verteilung der elektrischen Kraft um den Hertz'schen Primärleiter[2]) vermittelst eines kreisförmigen um seine Axe drehbaren Secundärleiters einem grösseren Auditorium dadurch sichtbar zu machen, dass ich die Hertz'schen Funken einfach in dieser Vacuumröhre zu stande kommen liess (ohne Benutzung eines Hochspannungsaccumulators), was vollständig gelang. Bei Abblendung der primären Funkenstrecke sind die secundären Funken auf viele Meter Entfernung deutlich zu sehen und können im verdunkelten Auditorium über 100 Personen gleichzeitig gezeigt werden. Namentlich ist diejenige Hauptlage, in der die Kreisaxe senkrecht

1) L. Zehnder, Wied. Ann. **47**. p. 77. 1892.
2) H. Hertz, Wied. Ann. **34**. p. 155. 1888.

auf der Längsrichtung des Primärleiters steht und durch die Mitte desselben geht, instructiv und hübsch zu demonstriren. Denn man findet leicht denjenigen Abstand von Primär- und Secundärleiter, in dem die Hertz'schen Funken bei der Drehung des Kreises um 360° zweimal völlig verschwinden, zweimal in maximaler Helligkeit leuchten.

Bei diesen Versuchen verwandte ich einen Hertz'schen Primärleiter mit zwei 105 cm voneinander abstehenden Kugeln von 15,1 cm Durchmesser (Fig. 8), die mit den äusseren Enden zweier runder Messingstäbchen von 0,6 cm Dicke verlötet[1]) waren, während die inneren Enden Kugeln von 2,8 cm Durchmesser trugen, für die Funkenstrecke. Der Secundärleiter war ein Kupferdraht von 0,3 cm Dicke, zu einem Kreis von 58,6 cm Durchmesser gebogen. Auf seine amalgamirten Drahtenden waren ganz kleine Glasröhrchen als Näpfchen gekittet, die mit Quecksilber gefüllt wurden. In diese tauchten die Drähte der oben beschriebenen Röhre, in der die Hertz'schen Funken zu stande kamen. Die Ströme lieferte der eine oder der andere der beiden oben erwähnten Klingelfussinductoren, betrieben durch einen Voltohmunterbrecher bez. durch einen Turbinen-Quecksilberunterbrecher der Allgemeinen Elektricitätsgesellschaft. Beispielsweise erhielt ich mit dem 10 cm Klingelfussinductor, durch den Turbinenunterbrecher mit 32 Volt und 5 Amp. gespeist, noch ein deutliches gutes Ansprechen der Röhre bei 3,5 m Abstand von Primär- und Secundärleiter durch eine mit Metallbeschlägen versehene Thür hindurch, aber ein helles Leuchten der Röhre, wenn ich jenen Abstand auf 2,5 m verkleinerte, so hell, dass die Erscheinung im Umkreis von mehreren Metern deutlich zu sehen war. Ohne die zwischen Primär- und Secundärleiter befindliche (armirte) Thür liessen sich jene Abstände noch um 0,5 m vergrössern.

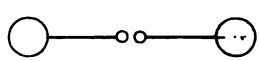


Fig. 8.

7. Mit derselben Röhre lassen sich die Drahtwellen, z. B. in der Lecher'schen Anordnung[2]), sehr hübsch sogar im

1) Zur Vermeidung innerer störender Reflexionen verwende ich so viel als möglich nur verlötete oder gute Quecksilber-Verbindungen zwischen amalgamirten Drahtenden.

2) E. Lecher, Wied. Ann. 41. p. 850. 1890.

mässig verdunkelten Raum demonstriren. Zu diesem Zwecke stellte ich einen Primärleiter, wie ihn Hertz zu seinen Strahlen elektrischer Kraft verwandte[1]), in etwa 3 cm Abstand einen Secundärleiter gegenüber, bestehend aus zwei ebenen Blechen von 20 cm Länge und 6 cm Breite (Fig. 9), an welche die zur Drahtleitung führenden Kupferdrähte angelötet waren. Die Drahtleitung selber, zwei Drähte im Abstand von 5,5—10 cm und 5—6 m lang, machte ich aus dünnem blanken Aluminiumdraht (0,08 cm), der durch Klemmen mit den Kupferdrähten verbunden sein kann. Primär- und Secundärleiter bilden zusammen in dieser Anordnung ein gekoppeltes System von bestimmter Schwingungsdauer. Die zugehörige Wellenlänge findet man im Draht, wenn man einen ganz engen Aluminiumdrahtring über den unteren jener parallelen Drähte schiebt, in diesen Ring die oben beschriebene Röhre an irgend einer *nicht zur Hertz'schen Funkenstrecke gehörigen* Elektrode, z. B. an der zur Natriumeinführung benutzten Elektrode *N* (Fig. 9) aufhängt und nun die Röhre mit dem Ring längs des Drahtes verschiebt. Man wird dabei sehen, dass in der Schleifenmitte *M* ein Spannungsknoten, bei den Secundärleiterblechen ein Spannungsbauch sich befindet. Beim Verschieben der Röhre erkennt man deutlich das ungleiche Leuchten der Röhre an den verschiedenen Drahtstellen. Die Zunahme des Leuchtens vom Minimum zum Maximum ist eine ganz regelmässige, wenn man, wie oben bemerkt, blanke Aluminiumdrähte verwendet, die überall guten und gleichmässigen Contact mit der Röhrenelektrode geben.

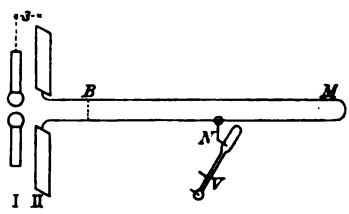


Fig. 9.

Für kleinere Wellenlängen legt man eine Brücke aus blankem Aluminiumdraht über beide Drähte der Lecher'schen Anordnung in der Weise, dass diese Brücke *bleibenden*, *sicheren* Contact mit jenen Drähten macht. Dadurch wird die Schwingungsdauer des gekoppelten Systems (Primärleiter + Secundär-

1) H. Hertz, Wied. Ann. **36**. p. 769. 1889. Mit demselben Erfolg benutzte ich auch einen um 12 cm längeren Primärleiter.

leiter) verkleinert und bei einer ganz bestimmten Brückenstellung findet man durch Verschieben der Röhre an ihrem Ring nicht nur an der Brücke und in der Schleifenmitte einen Spannungsknoten, sondern auch in der Mitte zwischen denselben einen Schwingungsbauch. Lässt man nunmehr die Röhre im Schwingungsbauch hängen und verschiebt die Brücke um ein Geringes hin und her, so erkennt man an dem stärksten Leuchten der Röhre die beste Brückenstellung, die in der Drahtleitung die reinsten stehenden Wellen zu stande kommen lässt.

Durch Verschieben der Brücke gegen den Secundärleiter hin ergeben sich noch kleinere Wellenlängen und entsprechende stehende Wellen in der Drahtleitung, die mit leichter Mühe rein erhalten werden, wenn man nach dem oben angegebenen Verfahren die Brücke in die günstigste Lage schiebt. Merkt man sich die zuvor ausprobirten Brückenstellungen, so kann man in kürzester Zeit durch Verschieben der Röhre längs eines Drahtes der Schleife (oder zweier Röhren längs beider Drähte) zwischen Brücke und Schleifenmitte auf jedem Draht nicht nur einen, sondern zwei, drei, vier, fünf und mehr ganz deutliche Spannungsbäuche (Maxima) nachweisen, in denen die ganze Röhre ihrer Länge nach hell aufleuchtet, während sie in den Schwingungsknoten (Minima) fast dunkel bleibt.

8. Hertz hat schon das Mittel angegeben, um einen Secundärleiter, Resonator, auf den Primärleiter, Oscillator, abzustimmen durch Veränderung der Capacitäten oder der Selbstinductionen im ersteren oder im letzteren.[1]) Entweder ändert man beispielsweise an einem und demselben Resonator die Capacität oder die Selbstinduction so lange, bis man eine Maximalwirkung des Oscillators auf den Resonator erhält, oder man stellt sich zahlreiche Resonatoren in passenden Abstufungen her und bestimmt denjenigen unter ihnen, der die stärkste Wirkung ergiebt. Dasselbe Verfahren ist auf die Oscillatoren anwendbar. Von Bjerknes[2]) und anderen wurden in solcher Weise Resonanzcurven ermittelt.

Bekanntlich sind nun die Hertz'schen Primärfunken in ihrer Wirksamkeit sehr veränderlich. Die Hauptursache dieser

1) H. Hertz, Wied. Ann. **31.** p. 421. 1887.
2) V. Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 74. 1891.

Veränderlichkeit wird zum Teil in der Ungleichheit der Unterbrechungen des primären Inductorstromes, zum Teil in den Veränderungen der Funkenübergangsstellen des Oscillators liegen und sie liess sich bis dahin nicht vermeiden. Daher schien es mir zweckmässig, einen Resonanzapparat zu construiren, mit dem man möglichst rasch und sicher verschiedene Resonatoren unmittelbar nacheinander den Wirkungen des Oscillators aussetzt. Denn nur in diesem Falle kann man hoffen, bei einer und derselben Wirksamkeit des Oscillators denselben auf die verschiedenen Resonatoren wirken zu lassen.

Zu diesem Zwecke befestigte ich eine grössere Zahl geradliniger Resonatorpaare *R R* (Fig. 10) verschiedener Länge

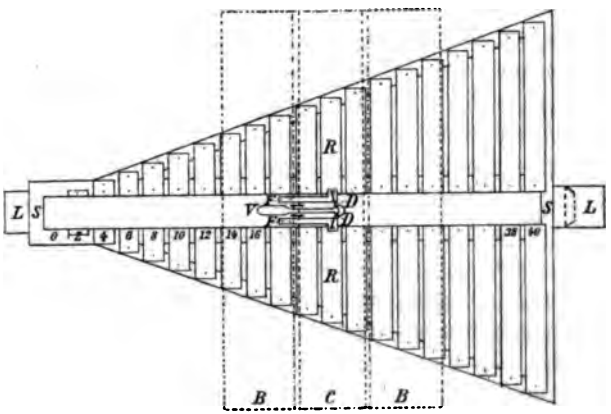


Fig. 10.

nebeneinander auf einem Holzschieber *S S*, der sich auf einer prismatisch gehobelten Holzleiste *L L* leicht verschieben lässt, so dass jeder einzelne Resonator dem Oscillator rasch unmittelbar gegenüber gestellt werden kann. Die Resonatoren sind alle aus gleichem Zinkblech von 0,075 cm Dicke und 5 cm breit gemacht. Die Längen der einzelnen Paare betragen je 2, 4, 6, 8, 10 bis 40 cm. Allzu scharfe Kanten und Ecken der Bleche habe ich beseitigt. Damit nicht nur die Selbstinduction, sondern auch die Capacität der Resonatoren stufenweise und ganz regelmässig zunehme, sind dieselben auf dem Holzschieber sorgfältig isolirt befestigt. Ein dünnes, auf jeden Befestigungsdrahtstift geschobenes Gummiröhrchen isolirt nämlich diesen von dem Zinkblech.

Wenn jeder einzelne Resonator seine besondere Hertz'sche secundäre Funkenstrecke oder sonst irgend eine Vorrichtung zum Nachweis der elektrischen Schwingungen besässe, so würden die unvermeidlichen Ungleichheiten dieser Vorrichtungen das wirkliche Maximum der Wirkung nicht mit Sicherheit erkennen lassen. Es ist deshalb zweckmässiger, eine einzige solche Vorrichtung fest auf der Leiste L zu befestigen und dieselbe bei der Verschiebung des Schiebers S der Reihe nach mit jedem einzelnen Resonatorpaar R in gut leitende Verbindung zu bringen. Auf der Leiste L sind daher zwei Hartgummifedern FF befestigt, die hinten je ein abgerundetes, leicht über die Resonatoren hinweggleitendes Messingbügelchen tragen und federnd gegen die Resonatoren drücken. Diese Messingbügelchen laufen nach vorn in 0,1 cm dicke, an ihren Enden amalgamirte Kupferdrähte DD aus, auf die enge kurze Glasröhrchen aufgekittet sind. Die in solcher Weise entstandenen Näpfchen werden mit Quecksilber gefüllt.

Mit den Drähten D kann jede Vorrichtung zum Nachweis der secundären elektrischen Schwingungen verbunden werden, eine Hertz'sche Funkenstrecke, ein Elektrometer nach Bjerknes, ein Thermoelement nach Klemenčič, ein Bolometer nach Rubens etc. Ich habe die oben beschriebene Vacuumröhre V, mit ihrer Längsrichtung senkrecht zur Richtung der Schwingungen gestellt (Fig. 10), hier eingeschaltet.

Wird nun der Schieber mit den Resonatoren während der Wirksamkeit des Oscillators hin- und hergeschoben, so findet man ein ungleich starkes Ansprechen der verschiedenen Resonatoren auf einen und denselben Oscillator und daher bei entsprechender Grösse des Oscillators für einen bestimmten mittleren Resonator ein Maximum des Funkenspiels. Das Maximum der Wirkung in der Resonatorenreihe ist aber ein sehr breites, weit ausgedehntes; denn jeder Resonator spricht ja auf die Schwingungen des Oscillators mehr oder weniger an. Ausserdem beeinflussen sich die einander ziemlich nahe benachbarten Resonatoren noch gegenseitig, da sie in Zwischenräumen von nur 2 cm voneinander befestigt sind. Es ist unter solchen Umständen manchmal nicht leicht, das wahre Maximum ohne weiteres herauszufinden. Durch Aufstellung von zwei Blechschirmen BB (Fig. 10) *vor* dem Resonanzapparat (vom Oscillator

aus gesehen) kann man aber bewirken, dass nur ein schmales, vom Oscillator ausgehendes Bündel elektrischer Kraftwirkung den Resonanzapparat selber trifft, sodass jeweilen nur ein einziger Resonator die vom Oscillator ausgehenden elektrischen Schwingungen in voller Stärke aufnimmt. Durch einen weiteren Blechschirm *C*, der sich *hinter* dem Resonanzapparat befindet, in ganz nahem Abstand von demselben, kann man auch noch die reflectirte Welle auf den Resonator wirken lassen. Mit diesen Mitteln erhält man ein schön ausgebildetes Maximum des Glimmlichtes in der mit den Resonatoren verbundenen Vacuumröhre.

Bei meinen Versuchen hatten die drei aus 0,075 cm dickem Zinkblech hergestellten Blechschirme *B B* und *C* eine Breite von 30 und eine Länge von 130 cm. Die auf der Seite des Oscillators befindlichen Schirme *B B* waren 8,5 cm vor den Resonatoren aufgehängt und sie liessen einen Zwischenraum von 24,5 cm zwischen sich frei; die nämliche Breite besass das Bündel elektrischer Kraftwirkungen. Nach Ebert und Wiedemann [1]) erstreckt sich aber die Schirmwirkung auch noch auf den Raum seitlich vom Schirme, sodass jeweilen nur der mittelste Resonator *R*, der mit der Vacuumröhre in Verbindung stand, kräftig bestrahlt wurde. Der einzelne, durch Reflexion verstärkende Schirm *C* war bis auf 11 cm an die Vacuumröhre herangeschoben.

Einige Versuche mit einem nach Hertz' Angaben hergestellten Oscillator (Fig. 9) mögen zeigen, wie scharf man mit Hülfe dieses Resonanzapparates auf das Maximum der Wirkung einstellen kann. Mit dem kleinen Klingelfussinductor, der durch den Turbinenunterbrecher mit etwa 5 Amp. Strom versehen wurde, erhielt ich Maximalwirkungen des Oscillators auf den in 69 cm Abstand von ihm aufgestellten Resonanzapparat in den Resonatoren 12 und 14 cm so gleichmässig, dass ich bei der Abschätzung der Intensität des Glimmlichtes im *verdunkelten* Raume folgende Einstellungen machte:

Maximalwirkungen bei den Resonatorlängen: 13 13 13 13 13 cm.

In einer anderen Versuchsreihe bei geringerer Stromstärke (3,4 Amp.) waren die Wirkungen geringer und die

1) H. Ebert u. E. Wiedemann, Wied. Ann. **49**. p. 32. 1893.

Einstellungen nicht mehr so sicher, sodass ich die Maxima fand bei

14 14 13,5 14 14 cm

Mit einem längeren Oscillator fand ich die Maxima

17 17 16 17 16 cm

und nachdem ich durch zwei aufgeschobene cylindrische Hülsen diesen Oscillator noch weiter verlängert hatte, ergaben sich bei etwas vergrösserter Stromstärke die neuen Maxima

29 29,5 29,5 29 29,5.

Aehnliche Versuchsergebnisse fand ich in grösserer Zahl. Ich gedenke in einer späteren Arbeit auf dieselben zurückzukommen.

9. Der Resonanznachweis gelingt in gleicher Weise, wenn der Oscillator in einem grossen parabolischen Spiegel sich befindet, wie ihn Hertz bei seinen Strahlen elektrischer Kraft verwandte. In diesem Fall kann selbstverständlich der Resonanzapparat in grösserem Abstand vom Oscillator aufgestellt werden. Mit den einfachen Hertz'schen Funken im lufterfüllten Raum, etwa zwischen abgestumpften, einander genügend genäherten Platindrähten, erkennt man die Resonanz ebenfalls. Man findet die gleichen Resonanzlängen, die Beobachtung ist aber hierbei eine bedeutend schwierigere.

10. Wenn man den Resonanzapparat in grössere Nähe des Oscillators rückt, so erhält man bald ein so intensives Glimmlicht in der Röhre, dass man auch diese Resonanzversuche einem grösseren Auditorium in überzeugender Weise demonstriren kann. Ungleich schöner lässt sich freilich die Resonanzwirkung dem grössten Hörerkreise zeigen unter Heranziehung des Hochspannungsaccumulators[1]), wenn man in der damals von mir beschriebenen Röhre durch die Hertz'schen Funken die Accumulatorenentladung einleiten lässt. Durch Aenderung des Abstandes von Oscillator und Resonanzapparat findet man bald einen grössten Abstand der beiden, in dem eben nur ein einziger Resonator anspricht. In zunehmend kleineren Abständen sprechen zwei, dann drei, vier, fünf Re-

1) L. Zehnder, Wied. Ann. 47. p. 77. 1892.

sonatoren an etc. Immer aber bleibt der mittelste aller ansprechenden Resonatoren der gleiche.

11. Mit der neuen hier beschriebenen Röhre lassen sich auch die Hertz'schen Versuche mit Strahlen elektrischer Kraft ohne Hochspannungsaccumulator einem grösseren Kreis objectiv demonstriren, wenn man die Spiegel einander so nahe rückt, dass Oscillator und Resonator nur etwa 4 m Abstand voneinander haben, indem in diesem Fall das Glimmlicht hell genug ist, um von jedem mit normalen Augen Begabten auf mehrere Meter Abstand gesehen zu werden. Ungefähr gleich starke Wirkungen wie mit den parabolischen Blechspiegeln nach Hertz'schen Angaben erhielt ich mit kleineren parabolischen Spiegeln von nur 41 cm Tiefe und 90 cm Oeffnung, gebildet aus zweimal 17 in zwei Reihen übereinander angeordneten, etwa 1 cm voneinander abstehenden Resonatoren von 34 cm Länge und 7 cm Breite, unter Verwendung des Hertz'schen Primärleiters, sowie zweier Messingbleche von je 27 cm Länge und 5 cm Breite als Secundärleiter.[1]) Sehr scharfe Interferenzen ergeben sich mit diesen Spiegeln bei der Boltzmann'schen Anordnung[2]), wenn man die Gangunterschiede mit den ebenen Spiegeln (Blechtafeln von 2 m Höhe und 1 m Breite) herstellt. Ich konnte durch allmähliche Verschiebung des einen ebenen Spiegels gelegentlich 15 deutliche aufeinanderfolgende Maxima (unter Benutzung des Hochspannungsaccumulators) nachweisen, wobei in der extremen Nahestellung der eine ebene Spiegel den anderen so vollständig verdeckte, dass von einer geradlinigen Ausbreitung des Strahles nicht mehr gesprochen werden kann. Eine Messung des Abstandes der äussersten Maxima ergab 440 cm für 14 Maxima, also $440/13 = 33{,}85$ cm für die halbe Wellenlänge in Luft, in auffallend guter Uebereinstimmung mit der Länge der Resonatoren, 34,0 cm, aus denen die parabolischen Spiegel hergestellt waren.

12. Bei allen diesen Versuchen leistete mir der kleine Klingelfussinductor von 10 cm Funkenlänge, den ich eigens für dieselben in dieser geringen Grösse verlangt hatte, die

---

1) Vgl. L. Zehnder, Wied. Ann. 52. p. 34. 1894.
2) Vgl. L. Zehnder, Wied. Ann. 49. p. 549. 1893.

besten Dienste. Ich kann daher diesen kleinen Inductor für die objective Darstellung der Hertz'schen Versuche aufs beste empfehlen, um so mehr, als die Klingelfuss'schen Inductoren überhaupt, wenn sie jemals durch unvorsichtigen Gebrauch in ihren Secundärspulen durchschlagen sind, mit leichter Mühe durch einfaches Auskochen wieder in Stand gestellt werden, nach Angabe der Fabrikanten.

13. Wo ich den Hochspannungsaccumulator verwandte, genügten schon 500 Zellen der kleinen Tudoraccumulatoren, wie sie auch in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Verwendung sind. Die in unserem physikalischen Institute aufgestellte Accumulatorenbatterie hatte aber denselben Fehler, den ich schon an früher benutzten Batterien hervorgehoben habe. Die an die Bleistangen *Pb* (Fig. 11) angelöteten und in Quecksilber eintauchenden Kupferdrähte *Cu* amalgamirten bez. oxydirten sich gar bald ihrer ganzen Länge nach, weil die Schwefelsäure allmählich längs der Bleistangen zu den Kupferdrähten hinüberkroch. Alle paar Monate mussten sie daher erneuert werden. Diesen Fehler hob ich in der einfachsten Weise, indem ich die an den Batterieenden aus den Zellen heraustretenden runden dünnen Bleistangen U-förmig krümmte und in ein kleines Glas *G* mit Paraffinöl eintauchen liess, sodass das Ueberkriechen der Säure aus den Elementen zu den Kupferdrähten und zu den Quecksilbernäpfchen nunmehr vermieden ist. Im übrigen ziehe ich bezüglich der Behandlung (Laden, Nachfüllen etc.) den von Klingelfuss nach den von mir angegebenen Gesichtspunkten construirten Hochspannungsaccumulator[1]) vor. Ein solcher Hochspannungsaccumulator blieb beispielsweise in Würzburg über ein Jahr unbenutzt und ungeladen stehen. Als ich ihn hierauf wieder zu laden anfing, traten sofort bei Stromschluss an den Platten aller Elemente Gasblasen auf, gerade so, wie wenn der Accumulator niemals längere Zeit unbenutzt gestanden hätte. Es scheint demnach das Uebergiessen der Säure mit einer dünnen Schicht Paraffinöl die zu starke Sulfatbildung zu verhindern.

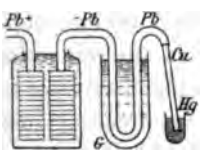


Fig. 11.

1) L. Zehnder, Wied. Ann. 49. p. 549. 1893.

14. Auf die Quecksilbercontacte muss bei den Versuchen mit meiner Röhre[1]) und dem Hochspannungsaccumulator grosse Sorgfalt verwendet werden. Wenn solche Versuche nicht gelingen wollen, so kann der Fehler fast nur an den Quecksilbercontacten liegen, die bekanntlich verstauben und dann ganz schlecht werden, besonders wenn sie längere Zeit stromlos bleiben. Gute, sichere Verbindungen, die für solche Versuche unbedingt nötig sind, erhält man wieder, wenn man die Quecksilbernäpfchen sorgfältig reinigt, mit reinem Quecksilber füllt und die in das Quecksilber eintauchenden Drähte so weit als nöthig frisch amalgamirt. Sodann ist nach starkem und andauerndem Gebrauch die Jodcadmiumlösung der einzuschaltenden Widerstandsröhren durch frische zu ersetzen. Sind diese Hülfsapparate in tadellosem Zustande, so müssen die Hertz'schen Versuche in objectiver Darstellung mit dem Hochspannungsaccumulator und meiner Röhre überraschend präcis gelingen.

München, Physik. Institut der Universität, August 1902.

Nachtrag bei der Correctur: Wenn man auf möglichst einfache Anordnung weniger Wert legt, so gelingt, wie mir P. Drude mitteilt, auch mit meinen alten Röhren die Demonstration der Wirkung eines geradlinigen Erregers durch Glimm-

1) Die in dieser Arbeit beschriebene Röhre II arbeitet besser als die früher construirte Röhre I *ohne* den Hochspannungsaccumulator, aber weniger gut als jene *mit* dem Hochspannungsaccumulator. Beide Röhren können vom Glasbläser C. Kramer in Freiburg i. B. unter der Bezeichnung: Röhre I und Röhre II bezogen werden, mit nach Warburg (E. Warburg, Wied. Ann. **40.** p. 1. 1890) elektrolytisch eingeführtem Natrium. Die Natriumeinführung wird für die Folge im hiesigen physikalischen Institute unter meiner Leitung von unserem Präparator vorgenommen, und zwar wird Kramer die Röhren, je nach Wunsch, mit oder ohne Bildung von Natriumstickstoff (gelber, roter, rotbrauner, brauner, blauer bis schwarzer Niederschlag, vgl. L. Zehnder, Wied. Ann. **52.** p. 56. 1894) liefern. Namentlich die den Natriumstickstoff enthaltenden Röhren vertragen keine gar zu starken Ströme, weil sonst das Natrium den Stickstoff wieder frei lässt und der Luftdruck im Innern der Röhre ein zu grosser wird. In solcher Weise unbrauchbar gewordene Röhren können aber von neuem ausgepumpt und auf elektrolytischem Wege wieder mit Natrium versehen werden.

entladung[1]) in der Röhre sehr gut, wenn man sie mit einem Resonator verbindet und die Funkenstrecke des Erregers mit einem Teslatransformator speist. Man kann die Wirkung noch in 8 m Distanz vom Erreger gut nachweisen, auch z. B. die von Hertz gefundenen Gebiete der Circularpolarisation gut demonstriren. Ferner gelingt so sehr gut die Demonstration stehender Wellen (abwechselnde Lage der Knoten und Bäuche der elektrischen und magnetischen Kraft), die sich vor einer Metallwand, oder (zur Demonstration besser, weil die Zuhörer dann besser es sehen können) vor einem Gitter bilden, wenn als Erreger die von Hertz in einem Hohlspiegel montirte kleine Form gewählt wird (wiederum Speisung mit Teslatransformator). Die Distanz des Gitters vom Hohlspiegel wählt man zweckmässig zu etwa 3 m. — Die Drahtwellenexperimente lassen sich nach Drude auch sehr gut durch Auflegen einer Röhre auf die Drähte oder noch besser mit Hülfe eines kleinen mit der Röhre verbundenen Resonators durch Glimmentladung in der Röhre nachweisen, wenn man einen durch Teslatransformator gespeisten kleinen Blondloterreger benutzt. Es lassen sich 30 Bäuche und 30 Knoten auf dem Drahtsystem nachweisen durch die von P. Drude[2]) beschriebene Anordnung.

1) Vgl. L. Zehnder, Wied. Ann. 47. p. 87 Fussnote, 1892, und 52. p. 48. 1894.

2) P. Drude, Wied. Ann. 55. p. 633. 1895.

(Eingegangen 11. August 1902.)

9. *Bestimmung der Dielektricitätsconstanten von Krystallen mit elektrischen Wellen; von W. Schmidt.*

Die von Boltzmann[1]), Curie[2]) und Grätz u. Fomm[3]) angegebenen Methoden zur Bestimmung der Dielektricitätsconstanten von Krystallen erfordern entweder ziemlich ausgedehnte Krystallschnitte oder mit grosser Genauigkeit hergestellte geometrische Körper (Kugeln, bez. Scheiben oder Stäbchen) aus bestem, von Sprüngen und Zwillingsbildungen freiem Material. Bei verhältnismässig wenigen Krystallen wird man nun einer dieser Bedingungen genügen können und, wenn es möglich ist, meistens nur mit erheblichen Schwierigkeiten. Dagegen ist man bei einem grossen Teil von Mineralien in der Lage, aus *einem* Krystalle verschieden orientirte Plättchen von ca. 1 mm Dicke und mindestens 25 mm² Oberfläche herauszuschneiden. Bei derartig geringer Materialmenge die Dielektricitätsconstanten mit relativ grosser Genauigkeit zu bestimmen, gestattet die von Drude[4]) ausgearbeitete Methode mit Hülfe elektrischer Wellen. Sie ist in Verbindung mit einem von Starke[5]) angegebenen Verfahren von Loewe[6]) bereits zur Bestimmung des dielektrischen Verhaltens verschiedener Glassorten benutzt worden.

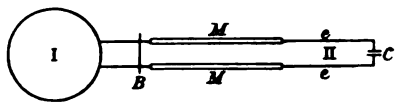


Fig. 1.

Das Princip der beiden erwähnten Methoden ist kurz das folgende. — Der Secundärstromkreis II (vgl. Fig. 1) besteht aus dem Kondensator C und den beiden Drähten $e\,e$, die sich

1) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **68.** p. 81. 1873.

2) J. Curie, Ann. de Chim. et phys. **6.** Serie 17. p. 385. 1889.

3) L. Grätz u. L. Fomm, Wied. Ann. **53.** p. 85. 1894; vgl. R. Fellinger, Ann. d. Phys. **7.** p. 333. 1902.

4) P. Drude, Zeitschr. f. physik. Chem. **23.** p. 282. 1897; Wied. Ann. **61.** p. 466. 1897.

5) H. Starke, Wied. Ann. **60.** p. 629. 1897.

6) F. Loewe, Wied. Ann. **66.** p. 390. 1898.

posaunenartig in den Röhren *M M* verschieben lassen.[1]) Der Secundärkreis II wird mit dem Primärkreis I in Resonanz stehen, wenn das Product aus Capacität und Selbstinduction ein ganz bestimmtes ist. Vergrössert man also die Capacität von *C*, so wird man seine Selbstinduction verkleinern, d. h. die Drähte *e e* weiter in *M M* hineinschieben müssen. Die Verschiebung kann an einem passend angebrachten Maassstab

A Condensator mit Aichflüssigkeiten gefüllt.
B Condensator mit Aichflüssigkeiten und Krystallplatten gefüllt.

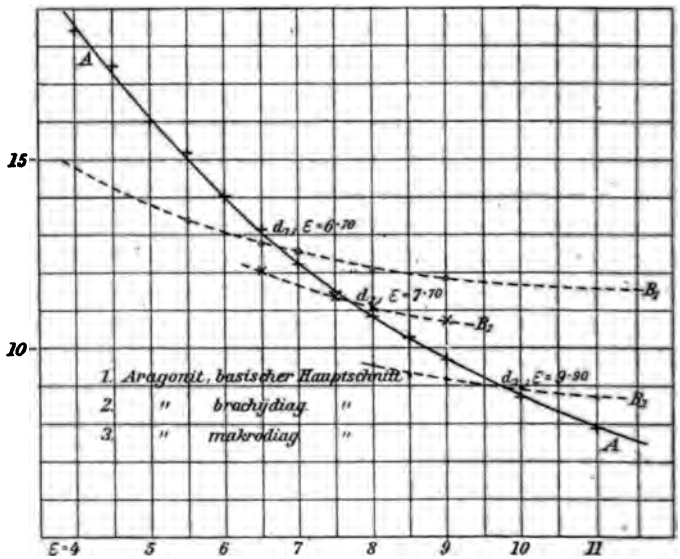


Fig. 2.

abgelesen werden. — *C* ist ein Glaskölbchen mit gegenüberstehenden kreisförmigen Elektroden. Füllt man nun in *C* verschiedene Flüssigkeiten von bekannten Dielektricitätsconstanten, so lässt sich der Zusammenhang zwischen den Verschiebungen von *e e* und den Dielektricitätsconstanten durch die Curve *A* darstellen (vgl. Fig. 2), wo die Abscissen die Grössen der Dielektricitätsconstanten, die Ordinaten die auf dem Maassstabe abgelesenen Zahlen bedeuten. Bringt man jetzt nun zwischen die Condensatorplatten einen beliebig gestalteten Körper und

1) Ausführlicheres vgl. P. Drude, l. c.

beschickt das Glaskölbchen der Reihe nach mit denselben Flüssigkeiten, so wird die Curve A in die Curve B übergehen. Anfänglich wird die Curve B sich unter A befinden: der eingeschobene Körper vergrössert also die Capacität; später wird B über A sein: die Capacität ist kleiner wie vorher. Im Punkte d schneiden sich beide Curven: an dieser Stelle verändert der eingeschobene Körper die Capacität des Flüssigkeitscondensators nicht, d. h. seine Dielektricitätsconstante ist so gross wie die der umgebenden Flüssigkeit. Die Festlegung eines einzelnen Punktes von A oder B wird mehr oder weniger ungenau sein, da das zum Nachweise der elektrischen Resonanz benutzte Maximum im Aufleuchten einer sogenannten Zehnderröhre nicht mit grosser Sicherheit zu bestimmen ist, auch wenn man das Mittel aus vielen Ablesungen nimmt. Diese Unsicherheit in der Lage der einzelnen Punkte wird sich beim Ausziehen der ganzen Curven sehr verringern, sodass die Genauigkeit ca. 1—1,5 Proc. beträgt. Da wir nun d als Schnittpunkt zweier Curven finden, die jede bis auf mindestens 1,5 Proc. genau sind, so wird der Fehler in den Schlussresultaten im ungünstigsten Falle 3 Proc. betragen. d selbst wird sich um so sicherer bestimmen lassen, je grösser der Winkel zwischen A und B ist, d. h. je besser der untersuchte Körper den Raum zwischen den Condensatorplatten ausfüllt. Denn wird z. B. eine sehr dünne Platte eingeschoben, so wird diese die Capacität kaum verändern; die Curve B wird also sehr wenig von A verschieden sein, sodass die Lage des Schnittpunktes schlecht zu erkennen ist.

Auf diese Weise findet man die Dielektricitätsconstanten ohne jede Rechnung lediglich durch Betrachtung der empirisch gefundenen Curven. Es ist dies deshalb von grossem Vorteil, weil man bei alleiniger Benutzung der *abgelesenen* Zahlen, wie es Loewe[1]) machte, die diesen anhaftende Unsicherheit aus der Rechnung nicht eliminiren kann.

Ursprüngliche Versuchsanordnung. (I.)

Benutzt wurde der von Drude[2]) ausführlich beschriebene Apparat unter Einschaltung eines Teslatransformators, wie dies

1) F. Loewe, l. c.
2) P. Drude, l. c.

kürzlich angegeben wurde.[1]) (Inductorium von 10 cm Schlagweite; Primärspule des Teslatransformators 6 Windungen von 12 cm Durchmesser; Secundärspule 270 Windungen von 6,5 cm Durchmesser; Leydener Flasche 6,5 cm Durchmesser, 10,5 cm Höhe der Belegungen, 2,5 mm Glasdicke.) Für die Präparate mit grösseren Dielektricitätsconstanten war es praktischer, die Verhältnisse des Apparates zu vergrössern. Der Oscillator hatte dann 8,5 cm Durchmesser; die Röhren *MM* waren dementsprechend verlängert. — Die Condensatoren (Fig. 3) waren Glaskölbchen mit eingeschmolzenen kreisförmigen Platinelektroden von 5 bez. 4 mm Durchmesser, die sich in 1,2 mm Entfernung parallel gegenüberstanden. — Die verschiedenen Oscillatoren und Condensatoren wurden jeweilig so gewählt, dass sich die gesuchte Dielektricitätsconstante auf dem mittleren Teile der Curve *A* ablesen liess, weil dann der procentualische Fehler am geringsten ist (den Grund vgl. Drude, l. c. p. 289).

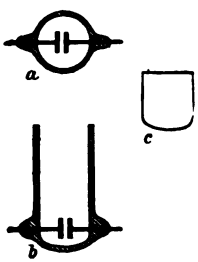


Fig. 3.

Abgeänderte Versuchsanordnung. (II.)

Der durch die Anwendung grösserer Oscillatoren erlangte Vorteil war nicht bedeutend, da wohl die Ordinatenpunkte der Curve *A* und *B* in Fig. 2 etwas weiter auseinander rückten, dafür aber die Maxima im Aufleuchten der Zehnderröhre unsicherer zu bestimmen waren, weil diese über ziemlich grosse Verschiebungen hin ansprach. Ausserdem waren für grosse Dielektricitätsconstanten die Unterschiede immerhin noch verhältnismässig klein; betrugen sie doch z. B. bei dem Kölbchen mit kleinen Elektroden (4 mm Durchmesser) für die Dielektricitätsconstante 40 und 80 nur ca. 13 mm. Schliesslich war die Benutzung grösserer Oscillatoren recht umständlich, da jedesmal die Dimensionen des ganzen Apparates geändert werden müssen. Und Kölbchen von noch geringerer Capacität anzuwenden ging deshalb nicht an, weil dann der grösste Teil der Kraftlinien die Platten nicht mehr senkrecht

1) P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. **40.** p. 635. 1902; **Ann. d. Phys. 8.** p. 336. 1902.

durchsetzt hätte und dadurch uncontrolirbare Fehler in die Messungen hineingekommen wären.

Eine Methode nun ähnlich der, wie sie neuerdings von Drude[1]) zur Bestimmung von Selbstinductionen angewandt wurde, vermied die erwähnten Nachteile: bei Gebrauch ein und desselben Condensators liess sich die benutzte Wellen-

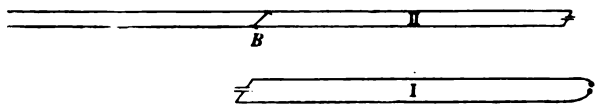


Fig. 4.

länge bequem variiren, ohne dass die Schärfe der Resonanz herabgemindert wurde. Die Methode beruht darauf, dass der Secundärkreis II mit dem darunter befindlichen Primärkreis I durch Verschieben der Metallbrücke *B* in Resonanz gebracht wird (vgl. Fig. 4).

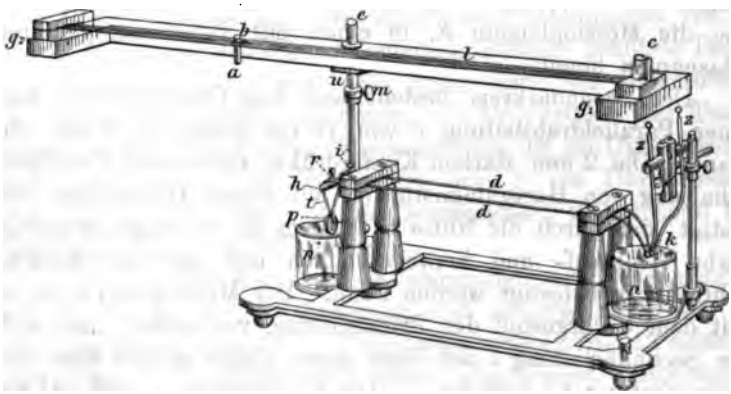


Fig. 5.

Der zu den Versuchen angefertigte Apparat hat folgende Dimensionen (vgl. Fig. 5).[2]) Die beiden 35 cm langen, 1,5 mm dicken Kupferdrähte *d d* laufen horizontal in einem Abstande von 3,5 cm parallel nebeneinander her. An ihrem einen

1) P. Drude, Ann. d. Phys. **9**. p. 298. 1902.

2) Der Apparat wird vom Mechaniker W. Schmidt in Giessen angefertigt.

Ende sind sie etwas nach unten zusammengebogen und endigen in Messingkugeln k von 5 mm Durchmesser, an ihrem anderen Ende laufen sie in 1,6 cm lange Röhrchen r von 1,5 mm lichter Weite aus. In seitlich angebrachte Löcher der Messingkugeln k ragen die beiden nach oben gehenden Kupferdrähte $z\,z$ hinein, die an zwei durch eine Feder verbundene Hartgummistücke befestigt und gegeneinander mit einer Mikrometerschraube verschiebbar sind. Durch diese Kupferdrähte $z\,z$ wird die elektrische Zuleitung besorgt und gleichzeitig die Entfernung der Kugeln k regulirt. In die Röhrchen r passen zwei Kupferdrähte t hinein, die nach unten rechtwinklig umgebogen und an ihrem anderen Ende auf Kupferscheiben p von 15 bez. 25 mm Durchmesser gelötet sind. Die Drähte t stecken fest in dem Hartgummistück h und werden so in passender Entfernung gehalten; in den Röhrchen r werden sie durch die kleinen Schrauben i befestigt. Die Kupferscheiben p stehen sich parallel gegenüber; ihr Abstand kann durch Verbiegen der Drähte t leicht geändert werden. Sie ragen, gerade wie die Messingkugeln k, in einen mit Petroleum gefüllten Glasnapf n hinein.

Der Secundärkreis besteht aus dem Condensator c und einer Paralleldrahtleitung l von 70 cm Länge in 2 cm Abstand. Die 2 mm starken Kupferdrähte sind durch Zwischenschaltung von Hartgummistücken auf einem Holzrahmen befestigt, der durch die Hülse u an dem 25 cm langen Messingstabe e hinauf- und herabgeschoben und mit der Klemmschraube m befestigt werden kann. Der Messingstab e ist so mit dem Untergestell der Primärleitung verbunden, dass sich die Secundärleitung l mit ihrer einen Hälfte gerade über der Primärleitung $d\,d$ befindet. — Die Kupferdrähte l sind auf der einen Seite in das Hartgummistück g_1 eingelassen und endigen in zwei mit Quecksilber gefüllten Löchern, in welche die Zuführungsdrähte des in einer Vertiefung sitzenden Condensators c hineinpassen (Anordnung wie bei Drude, l. c. p. 284 Fig. 5). Auf der anderen Seite klemmen sich die Drähte in zwei durch Holzschrauben aufeinandergepresste Hartgummileisten g_2. Die Länge der wirksamen Drahtleitung (Selbstinduction!) wird durch den Drahtbügel b variirt, dessen Verschiebung an einem vor den Drähten befindlichen Maass-

stabe abgelesen wird.[1]) Zur bequemen Handhabe ist unten an den Bügel *b* ein Hartgummigriff *a* angebracht, der durch seine Schwere noch ein festes Aufliegen des Bügels bewirkt.

Drei Plattenpaare *p* zur Veränderung der Primärschwingung wurden benutzt: das erste mit Platten von 15 mm Durchmesser in 10 mm Abstand, das zweite mit Platten vom selben Durchmesser in 1,5 mm Abstand, das dritte mit Platten von 25 mm Durchmesser in 0,8 mm Abstand. Man richtete es am besten so ein, dass die wirksame Secundärleitung nicht viel kürzer wurde als die primäre; sonst wurde die Intensität der Secundärschwingung geringer und man musste die Secundärleitung näher an die Primärleitung heranschiebeu. Der zumeist benutzte Abstand der beiden Leitungen betrug 10 bis 12 cm. Kleiner als 4 cm konnte man ihn nicht machen, da sonst die Primärleitung direct auf die Zehnderröhre wirkte. Diese lag auf der Secundärleitung in ca. 10 cm Entfernung vom Condensator *c* aus auf.

Beim Arbeiten mit den grösseren Plattenpaaren reichte die bei der „ursprünglichen Versuchsanordnung" benutzte Teslatransformation nicht aus. Es wurde dann ein Inductorium mit 15 cm Schlagweite genommen, die Primärspule der Teslatransformation hatte sechs Windungen von 16 cm Durchmesser, die Secundärspule 98 Windungen von 10 cm Durchmesser, die Leydener Flasche 11,5 cm Durchmesser, 20 cm hohe Belegungen und 5 mm Glasdicke.

Bei der Anordnung II ist wegen der schwachen magnetischen Koppelung die Resonanz viel ausgeprägter, wie bei der zuerst beschriebenen. Denn wenn früher 10—12 einzelne Ablesungen zur Erreichung eines brauchbaren Mittelwertes nötig waren, genügten jetzt deren 3—5. Natürlich wurde dadurch die Schnelligkeit im Arbeiten bedeutend gefördert, während die procentualische Genauigkeit mindestens dieselbe blieb, für die grösseren Dielektricitätsconstanten eher noch besser wurde.

1) Dieser Maassstab ist der Deutlichkeit halber in Fig. 5 weggelassen.

Aichflüssigkeiten und Krystallplatten.

Als Aichflüssigkeiten wurden benutzt Benzol-Aceton- und Aceton-Wassermischungen mit den Dielektricitätsconstanten 2,26. 3, 3,5, 4, 4,5 . . . 10, 11, 12 . . . 20,5, 25, 30 . . . 80,9. — Die Mischungsverhältnisse wurden nach den von Drude[1]) angegebenen Tabellen bez. Curven berechnet. — Die Aichflüssigkeiten wurden in gut verschlossenen Glasfläschchen aufbewahrt und nach dem Gebrauch weggeschüttet, damit nicht durch das schnellere Verdampfen des Acetons ihre procentualische Zusammensetzung geändert würde.

Die Krystallplatten, welche grösstentheils schon vor vier Jahren für das Physikalische Institut in Leipzig hergestellt waren und für deren Ueberlassung ich Hrn. Prof. Wiener an dieser Stelle meinen besten Dank sagen möchte, hatten eine Dicke von 0,5—1,2 mm[2]); ihre Grösse schwankte von Stückchen mit etwa 25 mm² Oberfläche bis zu Präparaten, die sich gerade noch in das Kölbchen zwischen die Condensatorplatten einführen liessen. Wie gesagt, kommt es auf ihre Grösse nicht sehr an, wenn auch Schnitte, wie in Fig. 3*c* angegeben, vorzuziehen sind. — Die Festlegung der Curve *B* (vgl. Fig. 2) in ihrer ganzen Ausdehnung war nicht nötig; es genügte meist, von *d* aus auf jeder Seite 2—3 Punkte zu bestimmen. — Durch die vorhandenen 4—6 Punkte liess sich dann gut eine Curve hindurchlegen, zumal man bei einiger Uebung an der Dicke und Grösse der Platte einen Anhaltspunkt dafür hatte, ob sich die Curve *B* viel oder wenig von *A* entfernen musste.

Sämtliche Beobachtungen geschahen in einem Zimmer mit annähernd constanter Temperatur ($\vartheta = 19^0$).

Krystallplatten mit sehr hoher Dielektricitätsconstante.

Da man die Dielektricitätsconstanten der Aichflüssigkeiten zwischen 1 und 80,9 variiren kann, ist unsere Methode ohne weiteres auf alle festen Substanzen mit den Dielektricitätsconstanten zwischen denselben Grenzen anwendbar. Für feste

1) P. Drude, l. c. p. 313.

2) Natürlich lassen sich, wenigstens nach der zweiten Methode, auch Platten von ganz geringer Dicke untersuchen (z. B. Dünnschliffe).

Körper mit grösserer Dielektricitätsconstante als 80,9 versagt sie dagegen. Für Rutil parallel und senkrecht zur optischen Axe und für Pyromorphit parallel zur Axe ergaben sich nun die Dielektricitätsconstanten grösser als die von Wasser. Für Rutil, $\perp$-Axe, dessen Dielektricitätsconstante nicht viel grösser als 81 ist, konnte man sich insofern helfen, dass man die Curven A und B_1 in Fig. 6 bis zu ihrem wahrscheinlichen Schnittpunkte verlängerte. Es ergab sich so als Mittelwert

A Condensator mit Aichflüssigkeiten gefüllt.
B Condensator mit Aichflüssigkeiten und Krystallplatten gefüllt.
C Condensator II mit Aichflüssigkeiten gefüllt.

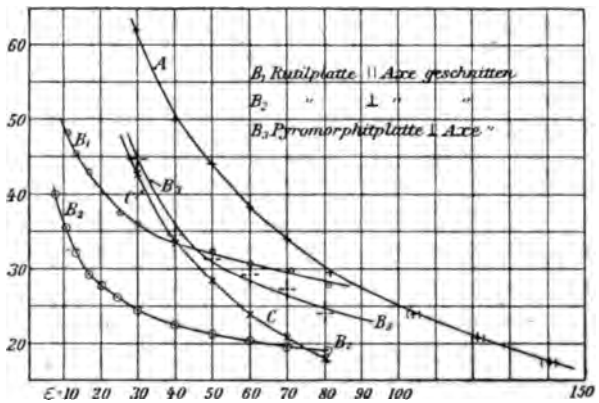


Fig. 6.

aus drei ganz unabhängigen Versuchen der Wert $\varepsilon = 89$. Bei den beiden anderen Präparaten ging es nicht mehr an, aus den Verlängerungen der Curven A und B die Schnittpunkte zu bestimmen, da man für den weiteren Verlauf von A und B keinen Anhaltspunkt hatte. Den weiteren Verlauf von A kann man nun aber durch folgende Ueberlegung ermitteln. Hat man einen Condensator (Condensator II in Fig. 6) von grösserer Capacität als den benutzten, so wird dessen Aichcurve C unter A liegen. Die Capacitäten der beiden Condensatoren werden in einem bestimmten Verhältnis a stehen, das, wie durch vielfache Versuche nachgewiesen wurde, nahezu unabhängig von der Dielektricitätsconstante der Füllungen ist. Kennt man nun a, so kann man aus der Curve C die Curve A

construiren, indem man die zu C gehörigen Ordinaten ungeändert lässt, dagegen die Abscissen mit d multiplicirt. Mit anderen Worten: wenn der Hülfscondensator mit einer Flüssigkeit von der Dielektricitätsconstante ε gefüllt eine bestimmte Einstellung der Brücke b (Fig. 5) ergiebt, so bekommt man dieselbe Einstellung, wenn der sonst benutzte Condensator mit einer Flüssigkeit von der Dielectricitätsconstante $\varepsilon . a$ gefüllt ist. Auf diese Weise kann man sich A bis zur Dielektricitätsconstante $80{,}9 . a$, in unserem Falle $80{,}9 . 1{,}75 = 141$ verlängern. Ein bestimmter Punkt dieser Curve wird jetzt

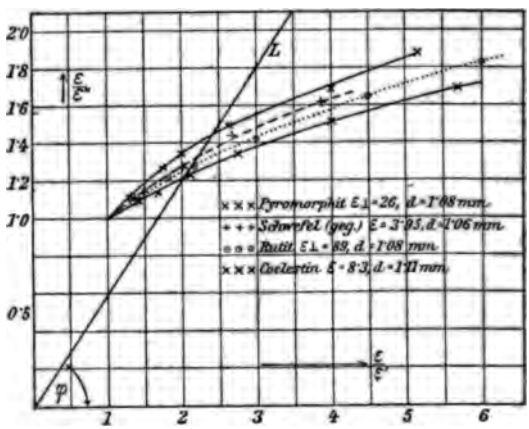


Fig. 7.

nun dieselbe Ordinate haben, wie der äusserste Punkt der Curve B_3, d. h. die beiderseitige Capacität ist dieselbe und die Platte hat eine Dielektricitätsconstante *mindestens* so gross, wie sie dem betreffenden Punkte der Curve A zukommt.

Die noch vorzunehmende Correction kann man durch folgende Ueberlegung ermitteln. Umgiebt man eine Krystallplatte von der Dielektricitätsconstante ε in dem Condensator c mit einer Flüssigkeit von der Dielektricitätsconstante ε', so wird die Capacität von c so gross, als ob er ganz mit einer Flüssigkeit von der Dielektricitätsconstante ε'' beschickt wäre. Aus den Curven A und B der Figg. 2 und 6 kann man jetzt nun die zusammengehörigen ε/ε' und $\varepsilon/\varepsilon''$ bestimmen und als Abscissen und Ordinaten in ein Coordinatensystem eintragen (Fig. 7). Die so für verschiedene Platten erhaltenen Curven

werden natürlich sämtlich durch den Punkt (1,1) hindurchgehen, sie sind, wie durch zahlreiche Versuche nachgewiesen wurde, so gut wie unabhängig von ε, dagegen in hohem Maasse abhängig von der ganzen Gestalt der Platten. Wie leicht einzusehen, wird die Curve einer Platte, die den Raum zwischen den Condensatorplatten möglichst gut ausfüllt, ziemlich flach verlaufen, während die Curven kleinerer Platten steiler geneigt sind. Zu zwei Platten von geometrisch gleicher Gestalt wird ein und dieselbe Curve gehören. Berücksichtigt man nun noch, dass der Winkel φ zwischen einer durch den Coordinatenanfangspunkt gezogenen Geraden L und der Abscissenaxe gegeben ist durch die Gleichung:

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''},$$

so kann man bei bekannten ε' und ε'' einer Krystallplatte von unbekanntem ε den Schnittpunkt von L mit den Curven bestimmen, die zu Platten von bekannter Dielektricitätsconstante gehören. Hat nun eine der letzteren Platten dieselbe geometrische Form, wie die zu untersuchende, so braucht man nur noch die Ordinate (Abscisse) des Schnittpunktes mit ε'' (ε') zu multipliciren, um das unbekannte ε zu finden.

Natürlich wird dieser Wert durchaus nicht so genau, wie die direct gefundenen. Namentlich macht es Schwierigkeiten, zwei Platten von genau derselben Gestalt herauszufinden. Immerhin wird der Fehler kaum mehr als 10 Proc. betragen.

Die zu untersuchende Rutilplatte $\perp$ zur optischen Axe geschnitten war 1,08 mm dick und hatte ziemlich unregelmässige Begrenzung. Es wurde deshalb von ihr mit Hülfe einer Gipsmatrize ein Abguss aus Schwefel hergestellt und die so erhaltene etwas dickere Platte sorgfältig abgeschliffen. Die Dicke betrug nach dem Schleifen 1,06 mm, also nur etwas weniger, wie die der Rutilplatte. Dieser ähnelte in der Form sehr die andere Rutilplatte ($\parallel$ Axe geschnitten), doch wurde diese wohl von etwas mehr Kraftlinien durchsetzt. Deshalb wurde der Mittelwert der Schnittpunkte von L mit den beiden Curven in Fig. 7 genommen, nämlich

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon''} = 1{,}3, \quad \text{bez.} \quad \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} = 2{,}15,$$

wo ε'' bez. ε' aus Fig. 6 zu 133 bez. 80,9 hervorgingen. *Es ergab sich dann als Dielektricitätsconstante in Richtung der Axe* $\varepsilon_{\parallel} = 173$. — Die beiden anderen Curven der Fig. 7 gehören zu einer Pyromorphitplatte ($\parallel$ Axe geschnitten), die etwas schmaler ist, als die beiden Rutilplatten, und zu einer Cölestinplatte, die den Raum zwischen den Condensatoren sehr gut ausfüllte. — Eine Pyromorphitplatte $\perp$ zur Axe geschnitten konnte leider auf diese Weise nicht untersucht werden, da sie zu klein war und den Raum zwischen den Elektroden nur unvollständig ausfüllte. Ausserdem war es unmöglich, sie stets in genau gleicher Weise zwischen die Elektroden zu bringen, wie dies schon aus der unregelmässigen Verteilung der Curvenpunkte B_3 in Fig. 6 hervorgeht. Der in der später folgenden Tab. 2 angegebene Wert 150 soll mehr den Charakter der Grössenordnung haben.

Zusammenstellung der Resultate.

Die dritte Columne der folgenden Tabellen zerfällt in zwei Unterabteilungen. In der mit I überschriebenen Zeile stehen die Resultate der ursprünglichen, in der mit II überschriebenen die der abgeänderten Versuchsanordnung. In der vierten Columne sind zum Vergleich die Brechungsindices der Substanzen für Na-Licht angegeben und zwar in der Ordnung, bez. mit derartiger Indexbezeichnung, dass die Quadratwurzel der Dielektricitätsconstanten nach der Maxwell'schen Regel mit dem entsprechenden Brechungsindex übereinstimmen müssten. Die Brechungsexponenten sind mit dem Zeiss'schen Krystallrefractometer ermittelt oder, falls die Bestimmung so wegen schlechter Oberflächenbeschaffenheit oder zu hohem Brechungsverhältnis nicht möglich war, bekannten mineralogischen Werken entnommen (*). Von den „anderen Beobachtern" der fünften Columne kommen in Betracht:

J. Curie, l. c. (C.)
R. Fellinger, l. c. (F.)
L. Boltzmann, l. c. (L. B.)
H. Starke, l. c. (S.)
Ch. Borel, Arch. phys. et. nat. (3) 30. p. 131. 1893 (C. B.).

Tabelle 1.

Reguläre Krystalle.

Krystalle	Farbe etc.	ε I	ε II	ν	ε And. Beob.
Steinsalz	völlig klar	5,50	5,60	1,5441	5,85 (C.) 6,29 (S.)
Sylvin	völlig klar	4,65	4,75	1,5900	4,94 (S.)
Flussspat	leicht getrübt	6,70	6,70	1,4340	6,80 (C.) 6,92 (S.)
Alaun	völlig klar	6,40	6,25	1,4558	6,40 (C.) 6,67 (S.)
Zinkblende	gelb, durchscheinend	7,74	7,85	2,369 (*)	—

Die Werte stimmen im allgemeinen gut mit denen von Curie und Starke erhaltenen überein. — Bei Steinsalz erklärt sich der Unterschied wohl durch die verschiedene Periode der Ladungsdauern. — Ausserdem wurden Bleiglanz und Pyrit untersucht; doch liess sich deren Dielektricitätsconstante wegen zu grosser Leitfähigkeit nicht bestimmen.

In der jetzt folgenden Tab. 2 sind in der dritten und fünften Columne zwei Werte angegeben. Der obere bez. untere wurde aus Schnitten parallel bez. senkrecht zur optischen Axe ermittelt, giebt also den Wert der Dielektricitätsconstante senkrecht zur optischen Axe bez. in deren Richtung an. In der vierten Columne steht dementsprechend der Brechungsindex des ordentlichen, bez. ausserordentlichen Strahles.

Wir sehen aus Tab. 2, dass im allgemeinen die optisch positiven (negativen) Krystalle auch dielektrisch positiv (negativ) sind. Eine Ausnahme machen Zirkon, Vesuvian und Pyromorphit. Gerade die beiden letztgenannten Mineralien ändern durch geringe Beimischung fremder Bestandteile leicht ihren optischen Charakter; bei Zirkon ist der Unterschied zwischen den beiden ε überhaupt nur äusserst gering. — Die gefundenen Werte stimmen mit denen anderer Beobachter bei Quarz und Kalkspat innerhalb der beiderseitigen Fehlergrenzen überein. Bei Turmalin und Beryll erklärt sich die Verschiedenheit durch die Fussnote, die Curie (l. c.) seinen Werten zufügt: „Werte sicher zu gross. Die Dielektricitätsconstanten ein und derselben Substanzen vermindern sich beträchtlich mit der Ladungsdauer.“ Aus diesem Grunde sind die entsprechenden Werte von Curie eingeklammert.

van Bemmelen[1]) hat auf sinnreiche Weise den Dampfdruck von Kieselsäurelösungen verschiedener Concentration bestimmt und durch Curven dargestellt. Ich halte es für möglich, dass die verschiedenen Aeste dieser complicirten Curven bei zu- und abnehmendem Wassergehalt mit der Bildung ölartiger Kieselsäure und dem Luftgehalt derselben zusammenhängen bez. dadurch zum Teil ihre Erklärung finden können.

Bütschli[2]) hat auf die Aehnlichkeit der Structur künstlicher und natürlicher Kieselsäureschäume (Hydrophan, Tabaschir) hingewiesen an den auf Glasplatten eingetrockneten Lamellen mit negativer Polarisation und optischer Axe normal zur Bruchfläche. An der auf Objectträger eingedampften Kieselsäurelösung sind in seiner Photographie, Fig. 7, eine gewundene Röhre mit Anschwellungen und Schaumwänden im Innern zu erkennen.

Die Versuche von Graham, das Wasser der Kieselsäureschäume durch andere Flüssigkeiten zu ersetzen, wurden schon oben erwähnt.

Famintzin[3]) hat das Aufquellen von Kieselsäureschäumen bei Zusatz schwacher Kalilauge beobachtet. Derselbe fand auch, dass eine Kieselsäuremembran sich intensiv mit Fuchsin färbte, aber gegen Carminlösung indifferent war.

Eingetrocknete Kieselsäureschäume nehmen unter Luftaustritt (das 2—4fache des Volumens der Hohlräume nach van Bemmelen[4])) Wasser auf, werden dadurch durchsichtig und für einen bestimmten Wassergehalt porzellanartig weiss, trübe oder bräunlich. Diese schon von Brewster[5]) beobachtete Erscheinung, die nach Maschke[6]) bei einem Wassergehalt von 33 Proc. eintritt, wird von van Bemmelen[7]) mit dem Namen Umschlag bezeichnet und deutet auf die Ausscheidung vieler kleiner Teilchen in einer Grundmasse von

1) J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **18.** p. 100. 1898; im Auszug W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **23.** p. 170. 1897.
2) O. Bütschli, Structuren p. 82. Fig. 7, Taf. VIII. Leipzig 1898.
3) A. Famintzin, Bull. Ac. St. Petersbourg **29.** p. 414. 1884.
4) J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **18.** p. 117. 1898.
5) D. Brewster, Phil. Trans. 1819. **2.** p. 285.
6) O. Maschke, Pogg. Ann. **146.** p. 109. 1872.
7) J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **13.** p. 239. 1896.

Tabelle 3.

Optisch zweiaxige Krystalle des rhombischen Krystallsystems.

:all	Farbe etc.	ε_a ε_b ε_c I	II	ν_α ν_β ν_γ	Andere Beobachter ε_a ε_b ε_c
:efel aus CS_2)	durchsichtig, gelb	3,55	3,62	1,9510	3,81 3,59 3,65
		3,80	3,85	2,0375 (*)	3,97 (L. B.) 3,89 [1]) 3,85 (C. B.)
		4,63	4,60	2,2402	4,77 4,60 4,66
egoss. alt	schwefelgelb	3,90	3,90	—	3,60 (F.)
„ frisch	gelblichbraun	4,00	3,95	—	4,00 (C.) 4,05 (F.)
morph.	braun	3,80	—	—	—
ıit I	farblos	9,90	9,80	1,6803	9,14
und in		7,70	7,68	1,6853	— (F.)
rn)		6,70	6,55	1,5298	7,13
ıit II	farblos	10,00	9,80	1,6804	—
ırt, West-		7,80	7,70	1,6852	—
n)		6,60	6,55	1,5302	—
ısit	farblos	25,5	25,4	2,0780	—
iedrichs-		22,8	23,2	2,0763 (*)	—
:n)		20,0	19,2	1,8037	—
erit	farblos, stellenweise mit Bleiglanz-einschlüssen	7,77	7,80	1,677	—
		7,38	7,50	1,676 (*)	—
		6,42	6,35	1,521	—
as	durchsichtig, weingelb, mit vielen kl. Sprüngen	6,72	6,65	1,6320	—
		6,72	6,70	1,6329	—
		6,25	6,30	1,6394	6,56 (C.)
t I	farblos, völlig klar	7,60	7,65	1,6480	7,13
		12,30	12,20	1,6370	11,91 (F.)
		7,55	7,70	1,6360	—
: II	farblos, von zahlreichen kl. Rissen durchsetzt	7,70	7,70	—	6,97
		—	11,00 [2])	—	10,09 (F.)
		7,65	7,73	—	7,00
in I	durchsichtig, doch mit wenigen fremden Einschlüssen	7,90	8,10 [3])	1,6309	—
		17,8	18,5 [2])	1,6234	—
		8,10	8,30	1,6217	—
in II tian)	durchsichtig, doch mit wenigen fremden Einschlüssen	—	7,70	1,6309	—
		—	18,50	1,6234	—
		—	8,30	1,6217	—
drit furt)	durchsichtig	—	—	1,6104	—
		5,70	5,60	1,5794	—
		6,36	6,35	1,5693	—

—

ıeh der Maxwell'schen Gleichung $\varepsilon = \nu^2$ mit Hülfe der Cauchy'schen Dispersions-ɔchnet. 2) Schlechtes Präparat benutzt. 3) Schnitt war nicht genau orientirt.

Zu den Starke'schen Zahlen ist zu bemerken, dass sie „nicht streng als die Dielektricitätsconstanten in den Richtungen ∥ und ⊥ zur Axe anzusehen sind.“[1]) Daher erklärt sich ihr relativ kleinerer Unterschied voneinander.

Der tetragonale Zinnstein (aus Altenburg im Erzgebirge) hat wie Bleiglanz und Pyrit eine zu grosse Leitfähigkeit.

In Tab. 3 entsprechen die drei untereinander stehenden Werte einem makrodiagonalen, brachydiagonalen und basischen Hauptschnitt. In der ersten Zeile steht also der Wert der Dielektricitätsconstante parallel der Brachyaxe $\dot{a}$, in der zweiten parallel der Makroaxe $\dot{b}$, in der dritten parallel der Verticalaxe $\dot{c}$. Die krystallographischen Orientirung ist durchweg nach Dana[2]) gewählt. Die Hauptbrechungsindices sind in entsprechender Weise geordnet.

Die dielektrischen Eigenschaften der zweiaxigen Krystalle stimmen im allgemeinen qualitativ *nicht* mehr mit den optischen überein. Nur bei Schwefel, Cerussit und Witherit gehört zur grössten (mittelsten, kleinsten) Dielektricitätsconstante auch der grösste (mittelste, kleinste) Brechungsindex. Interessant ist das Verhalten des Schwefels, der als *einziger* der untersuchten Krystalle das Maxwell'sche Gesetz streng zu befolgen scheint. Wenigstens stimmen die berechneten und die gefundenen Werte ebenso wie bei Borel auffallend gut überein. — Baryt scheint, wie bereits Fellinger (l. c.) betont, dielektrisch einaxig in Richtung der Makrodiagonalen zu sein; der ähnliche Cölestin zeigt ebenfalls in Richtung der Makrodiagonalen einen auffallend grossen Wert, während die beiden anderen Constanten nicht sehr voneinander verschieden sind.[3]) Auch die Carbonate Aragonit, Cerussit und Witherit zeigen in den entsprechenden krystallographischen Richtungen qualitativ dieselben dielektrischen Eigenschaften. — Topas scheint dielektrisch einaxig in Richtung der Verticalaxe zu sein. — Die Constanten der beiden Aragonitkrystalle stimmen gut mit-

1) l. c. p. 641, Anmerkung.

2) J. D. Dana, Descriptive Mineralogy, New-York 1892.

3) Hr. Prof. Dr. Brauns war so liebenswürdig, die richtige Orientirung dieser Schnitte zu prüfen. Ich spreche ihm dafür, wie für manchen anderen liebenswürdigen Rat, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

einander überein; ebenso die der Baryt- und Cölestinkrystalle bei den einwandsfreien Schnitten. — Anhydrit zeigte in Richtung der Makroaxe deutliche Absorption; diese konnte bei den übrigen Präparaten nicht bestimmt nachgewiesen werden, wenn auch einige Krystalle, z. B. Kalkspat, Dolomit, Eisenspat die Helligkeit im Aufleuchten der Zehnderröhre ein wenig zu vermindern schienen.

Die Werte stimmen mit denen von Fellinger qualitativ überein.

In Tab. 4 sind die Resultate schiefer Schnitte vereinigt. In der zweiten Columne ist die Lage des Schnittes angegebeu, in der dritten der Winkel seiner Normalen mit den Hauptaxen; in der vierten die gefundenen Werte für ε, in der fünften die nach der Formel[1]):

$$\varepsilon = \varepsilon_{\perp} \cos^2 \alpha + \varepsilon_{\parallel} \cos^2 \beta$$

bez.

$$\varepsilon = \varepsilon_a \cos^2 \alpha + \varepsilon_b \cos^2 \beta + \varepsilon_c \cos^2 \gamma$$

berechneten, wo die ε aus Columne 3 der Tabellen 2 und 3 eingesetzt sind (mit Ausnahme von Schwefel, wo die aus der Maxwell'schen Gleichung $\varepsilon = \nu^2$ berechneten Werte benutzt sind).

Tabelle 4.

Schiefe Schnitte optisch ein- und zweiaxiger Krystalle.

Krystall	Schnitt	α	β	γ	ε gefunden I	ε gefunden II	ε berechnet I	ε berechnet II
Quarz	$\parallel P$	38° 13′	51° 47′	—	4,45	4,45	4,45	4,43
Kalkspat	Spaltstück	44 37	45 23	—	8,40	8,25	8,36	8,26
Schwefel	$\parallel P$	42 30	53 13	71° 40′	3,85	3,80	3,80	3,80
Baryt I	$\parallel d$	38 52	90 0	51 8	7,55	7,70	7,57	7,67
Cölestin II	$\parallel 0$	90 0	38 0	52 0	—	14,7	—	14,6
	$\parallel M$	37 55	52 5	90 0	—	11,5	—	11,8
	$\parallel$ Kante(OP)	90 0	63 10	26 50	—	10,4	—	10,4

1) Diese Formel ergiebt sich durch Transformation der Maxwell'schen Differentialgleichungen.

Wir sehen, dass die vierte und fünfte Columne gut, zum Teil vorzüglich miteinander übereinstimmen.

Von monoklinem Gips wurden fünf Schnitte untersucht, die in Tab. 5 vereinigt sind.

Tabelle 5.

Gips.

Bezeichnung	Orientirung des Schnittes	ε I	ε II	ε And. Beob.
a	$\perp$ Axe a (Klinodiagonale)	9,80	10,0	—
a'	$\parallel$ Axe a, d. h. basisch. Pinakoïd	5,00	5,10	—
c	$\perp$ Axe c (Verticale)	5,20	5,35	—
c'	$\parallel$ Axe c, d. h. Orthopinakoïd	9,60	9,80	—
b	Spaltfläche, d. h. Klinopinakoïd ($\perp$ Symmetrieaxe b)	5,10	5,20	6,33 (C.) 5,04 (S.)

Wir sehen, dass die Schnitte a und c' einerseits und $a'c$ und b andererseits ziemlich denselben Wert ergeben. Zeichnet man nun, wie dies in Fig. 8 geschehen, die Plattensenkrechten in ein rechtwinkliges Coordinatensystem ein, indem man a' mit der X-Axe, b mit der Y-Axe, c mit der Z-Axe zusammenfallen lässt, so sieht man unmittelbar, dass die Dielektricitätsconstante in Richtung a ein Maximum, in den dazu senkrechten Richtungen b und c' ein Minimum wird und in den anderen Richtungen mittlere Werte annimmt. Die Werte von b und c' unterscheiden sich noch dazu sehr wenig voneinander, sodass es fast den Anschein hat, als ob Gips dielektrisch einaxig in Richtung der Klinodiagonalen ist. Natürlich könnte das nur mit Bestimmtheit behauptet werden, wenn noch weitere anders orientirte Schnitte untersucht würden. Immerhin bleibt es auffallend, dass die Dielektricitätsconstante längs einer weder krystallographisch, noch optisch bevorzugten Richtung einen relativ so grossen Wert hat.

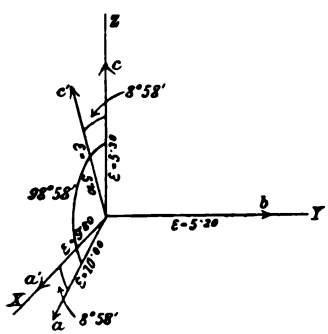


Fig. 8.

Zusammenfassung der Hauptresultate.

1. Die Maxwell'sche Regel $s = v^2$ ist allein beim Schwefel bestätigt; bei den anderen Krystallen nie numerisch und nur teilweise der Richtung nach.

2. Der Unterschied zwischen den Dielektricitätsconstanten desselben Krystalles nach verschiedenen Richtungen („elektrische Doppelbrechung") ist oft sehr gross (z. B. beim Pyromorphit, Rutil, Gips ca. 50 Proc.).

3. Einige Krystalle (Rutil, Pyromorphit) zeigen bei äusserst geringer Leitfähigkeit auffallend hohe Werte der Dielektricitätsconstanten (z. B. 173 und 150).

4. Vergleicht man die vom Verfasser gefundenen Resultate mit denen von Curie, so findet man dessen Ansicht (l. c.) bestätigt, dass die Dielektricitätsconstante von der Periode der Ladungsdauer bei Kalkspat, Quarz, Topas, Steinsalz, Alaun und Flussspat unabhängig, bei Beryll und Turmalin stark abhängig ist und zwar mit zunehmender Schwingungszahl abnimmt.

Giessen, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 10. September 1902.)

10. *Ueber störungsfreie Differentialmagnetometer; von H. du Bois.*

Die Ueberwindung der principiellen Schwierigkeit, Magnetometer ähnlich den störungsfreien Galvanometern anzuordnen, erscheint auch heute noch aussichtslos. Für Institute, wo genauere Beobachtungen nach den bekannten, bisher unentbehrlichen magnetometrischen Methoden jederzeit ausführbar sein sollen, sind Störungen nach wie vor überhaupt unzulässig.

Vor mehreren Jahren habe ich auf einen möglichen Weg hingewiesen[1]), welcher vielleicht dort mit Vorteil zu betreten wäre, wo vorhandene unvermeidliche Störungen als gegeben zu betrachten sind, sofern sie nur gewissen Bedingungen noch genügen. Es scheint mir in solchen Fällen die Anwendung der für manche Zwecke unersetzlichen magnetometrischen Verfahren nicht ausgeschlossen, wenn auch nur mit geringerer Genauigkeit und grösserer Umständlichkeit durchführbar.

Die beiden Arten der Fernwirkung, die zu messende und die störende, unterscheiden sich in einer Beziehung. Erstere ist von Punkt zu Punkt veränderlich und für Punkte in besonderen Lagen mehr oder weniger einfach zu berechnen. Letztere ist zwar zeitlichen Aenderungen sehr unterworfen, aber bei grösserer Entfernung der Störungsquelle innerhalb eines gewissen Raumbereiches durch eine „gleichförmige" Horizontalcomponente angenähert darstellbar; genügende Erfahrungen über die Ausdehnung jenes Bereiches bei verschiedenartigen Störungen liegen zur Zeit kaum vor. Es ergiebt sich daher die Möglichkeit einer Differenzirung der beiden Fernwirkungen. Darauf beruht beispielsweise schon die Benutzung

1) H. du Bois, Verhandl. d. Physikal. Gesellsch. zu Berlin 15. p. 102. 1896.

eines Hülfsmagnetometers an einer Stelle, wo die zu messende Fernwirkung Null ist; es fungirt dann als Störungsdeclinometer und seine Angaben werden direct zur Correction derjenigen des eigentlichen Messmagnetometers verwertet. Denkbar ist ferner die Anwendung zweier Magnetometer in verschiedenen Abständen vom Versuchsmagnet *NS*, und zwar in erster Gauss'scher Hauptlage $n_1 s_1$ und $n_1' s_1'$ bez. in zweiter $n_2 s_2$ und $n_2' s_2'$ (Fig. 1). Wenn die Störung an beiden Stellen gleich und gleichgerichtet ist, so ist die Differenz der Ablenkungen, ebenso wie diese selbst, proportional dem magnetischen Moment von *NS*. Sie könnte durch geeignete mechanische oder optische Anordnungen auch direct zur Ablesung

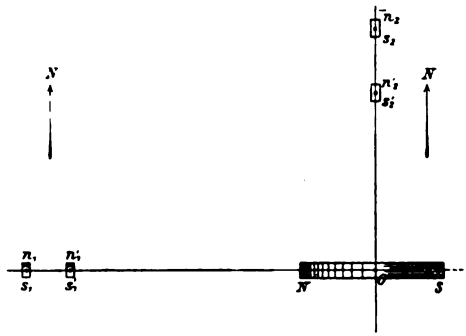


Fig. 1.

gelangen, vorausgesetzt, dass auch unter dem Einfluss rasch variirender Störungen die Bewegung beider Magnetgehänge vollkommen identisch wäre; hierzu müssten sie in genau gleicher Weise construirt sein. Der zeitliche Verlauf der vorkommenden Störungen ist überhaupt bei der Discussion von Schutzmaassregeln jeder Art ebenso zu berücksichtigen wie ihre Maximalwerte.

Denkt man sich jetzt in Fig. 1 zwei genau gleichstarke Magnete $n_2 s_2$ und $n_2' s_2'$ senkrecht zur nunmehr vertical gedachten Bildebene, und dabei entgegengesetzt gerichtet und starr verbunden. Man hat dann über der Mitte des Versuchsmagnets ein ideal-astatisches Gehänge, dessen Drehung bei Benutzung irgend einer constanten Richtkraft ohne weiteres die oben erwähnte Differenz darstellt. Ideal-astatische Gehänge, deren Teile genau entgegengesetzt gleiche Momente haben,

existiren bekanntlich nicht, bez. ist die Wahrscheinlichkeit der zeitlichen Constanz eines zufällig vorhandenen Idealzustandes eine sehr geringe. Im vorliegenden Falle wäre indessen die Stefan'sche Differentialastasirung anwendbar, indem etwa um den unteren — etwas stärkeren — Teilmagnet $n_2' s_2'$ ein kleiner flacher Eisenring vertical verschiebbar anzubringen wäre.[1]) Mittels dessen Höhenjustirung lässt sich dann das äussere — normale oder störende — Feld gerade so viel abschwächen, dass sein Product in das Moment von $n_2' s_2'$ gleich demjenigen von $n_2 s_2$ in das ungeschwächte Feld wird.

Am einfachsten ist es, den geschützten Teilmagnet an eine so entfernte Stelle zu verlegen, dass die Wirkung des Versuchskörpers dort zu vernachlässigen ist; das erfordert indessen ziemlich lange astatische Gehänge, welche mit Rücksicht auf den beschränkten Gleichförmigkeitsbereich der Störung in vielen Fällen bereits unzulässig sind. Man könnte indessen den Schutzring auch an eine Stelle ausschliesslich verticaler Wirkung des Versuchsmagnets bringen; bei seiner vorausgesetzten Flachheit wird er dann nur schwach magnetisirt werden. Eine von ihm herrührende Horizontalcomponente dürfte dort, wo sich der ungeschützte Teilmagnet befindet, nicht zu befürchten sein; letzterer kommt nun an eine Stelle maximaler horizontaler Wirkung des Versuchskörpers.

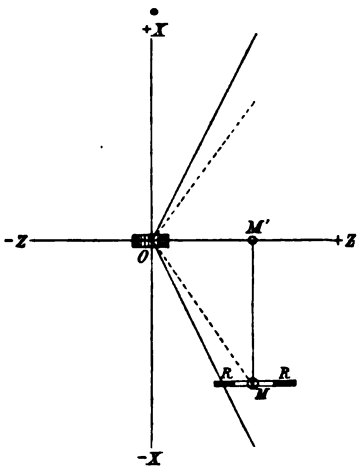


Fig. 2.

1) J. Stefan, Wied. Ann. 17. p. 935. 1882; vgl. H. du Bois, Wied. Ann. 65. p. 24. 1898. — Man könnte dazu einen Flachring aus gestanztem Feinblech benutzen, wodurch verzögernden Wirbelströmen bei rasch variirender Störung vorgebeugt würde. Die genaue Parallelität der beiden Teilmagnete ist wesentlich eine Frage sorgfältiger Justirung; zu diesem Zwecke verbindet man sie zweckmässig mittels eines dünnen Aluminiumröhrchens, wodurch zugleich die Länge des Gehänges beliebig eingestellt werden kann.

Die gedachten singulären Stellen lassen sich folgendermaassen ermitteln: In grösserer Entfernung r von einem in der z-Richtung magnetisirten Körper vom Moment $\mathfrak{M}$ (Fig. 2) wird dessen magnetisches Potential T gegeben durch den Ausdruck

$$T = \mathfrak{M}\frac{z}{r^3}.$$

Die entsprechenden Feldcomponenten sind daher

$$\mathfrak{H}_z = -\frac{\partial T}{\partial z} = \mathfrak{M}\left(-\frac{1}{r^3} + \frac{3z^2}{r^5}\right)$$

und

$$\mathfrak{H}_x = -\frac{\partial T}{\partial x} = \mathfrak{M}\frac{3xz}{r^5};$$

erstere schwindet zugleich mit dem Klammerausdruck, d. h. sofern

$$\frac{z}{r} = \cos\alpha = \sqrt{\frac{1}{3}},$$

also auf einem in Fig. 2 punktirten Kegel vom halben Oeffnungswinkel $\alpha = \arccos\sqrt{\frac{1}{3}} = \operatorname{arctg}\sqrt{2} = 54^0\ 44'\ 8''$.

Die x-Componente dagegen erreicht bei gegebenem x ein Maximum für einen Wert von z, welcher sich ergiebt aus der Bedingung

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x\,\partial z} = 3\,\mathfrak{M}\,x\left(\frac{1}{r^5} - \frac{5z^2}{r^7}\right) = 0,$$

oder

$$\frac{z}{r} = \cos\alpha = \sqrt{\frac{1}{5}}.$$

Also auf einem zweiten, in Fig. 2 ausgezogenen Kegel vom halben Oeffnungswinkel $\alpha = \arccos\sqrt{\frac{1}{5}} = \operatorname{arctg} 2 = 63^0\ 26'\ 6''$.

Falls es sich um eine gleichförmig magnetisirte Vollkugel handelt, sind jene beiden Kegel mit den gesuchten geometrischen Orten bis an die Oberfläche dieses Körpers ohne weiteres identisch; in anderen Fällen nur in asymptotischer Weise, d. h. praktisch auf grössere Entfernungen. Die Abweichungen vom zweiten Kegel bei Magneten in Gestalt eines Ovoids sind

von Hrn. Nagaoka[1]) auf meine Veranlassung mathematisch und experimentell eingehend untersucht; bei kreiscylindrischen Versuchsmagneten liegen die Verhältnisse ähnlich. Was den ersten Kegel betrifft, so lasssen sich die entsprechenden Abweichungen nach einem ganz ähnlichen Rechenverfahren ermitteln.

Bei Verwendung des Versuchsmagnets in erster Hauptlage liegt die horizontale z-Axe west-östlich; man wird den in irgend einer Weise senkrecht zur Bildebene gerichteten freien Teilmagnet M' auf diese Axe verlegen, den geschützten M dagegen in den entsprechenden Punkt des punktirten Kegels (wie in Fig. 2 dargestellt), wo der Versuchsmagnet nur eine zum Schutzringe senkrechte x-Component erzeugt.

Wendet man statt dessen die sogenannte Unipolarmethode an, so wird man in der Regel mit kürzeren astatischen Gehängen auskommen. Bei der alsdann verticalen Lage der z-Axe ist die Spur des geometrischen Ortes der Punkte maximaler x-Component (Fig. 3) nach Hrn. Nagaoka eine Curve CB, welche die Spur OA' des ausgezogenen Kegels zur Asymptote hat. Auf diese Curve kommt nun der zur Bildebene normale Teilmagnet M', während M in der Aequatorealebene OA liegt, wo die x-Component schwindet.

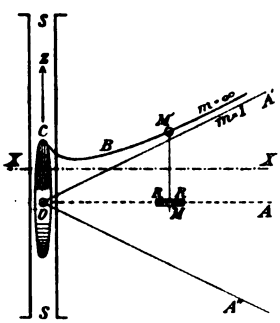


Fig. 3.

Für beide Methoden lässt sich bei Benutzung eines Ovoids die Horizontalcomponente in M' berechnen; im allgemeinen wäre indessen die Auswertung der ganzen Anordnung mittels eines Versuchsovoides von bekanntem magnetischen Moment vorzuziehen. Die erforderliche Länge des astatischen Gehänges ist offenbar nahezu proportional der Entfernung OM.

Die einzelnen Magnetbündel des Differentialgehänges sind nach bekannten Regeln derart anzuordnen, dass sie ein starkes Moment aufweisen; sie sind aber möglichst klein zu wählen, damit das Feld des Versuchsmagnetes im Bereiche jedes einzelnen

1) H. Nagaoka, Wied. Ann. 57. p. 275. 1896.

von ihnen merklich gleichförmig sei; daraus folgt die Notwendigkeit einer Luftdämpfung. Im Gegensatz zu den Galvanometergehängen ist beim Dämpferflügel eine gewisse Trägheit nicht von Nachteil, und kann sogar zur mechanischen Stabilität wesentlich beitragen; es empfiehlt sich bekanntlich zwei Dämpferflügel in senkrechten Ebenen anzuordnen. Bei Benutzung von Spulen ist ferner ein möglichst symmetrischer und starrer Aufbau und die Vermeidung unconstanter, sowie allzu starker Ströme mit grosser Temperaturerhöhung im Interesse einer genauen und unveränderlichen Justirung der Compensation erforderlich.[1]) Bei der Unipolarmethode wird die Spule SS am besten symmetrisch zur horizontalen Halbirungsebene XX des astatischen Gehänges aufgestellt, wie in Fig. 3 angedeutet; ihre Wirkung ist dann möglichst gering und durch eine kleine Hülfsspule compensirbar.

Wenn nun auch ein solches Differentialgehänge in einem merklich gleichförmigen Störungsfelde eine befriedigende Stabilität der Ruhelage zeigt, so versagt es, wie vorauszusehen, bei geringeren Entfernungen der Störungsquelle, etwa von der Ordnung 10 m; während ein kurzes halbgeschütztes Gehänge dann noch ruhiger hängt als ein einfaches unastatisches, nehmen die Ablenkungen in dem Maasse zu, als man ersteres verlängert.

Dies gilt übrigens auch für Galvanometergehänge mit Differentialastasirung, wie die von Hrn. Rubens und mir benutzten.[2]) Auch die von den Herren Th. Gray, Silv. Thompson, Hartmann und Braun, und neuerdings namentlich von Hrn. P. Weiss[3]) erfolgreich verwendeten verticalen astatischen Nadelpaare versagen theoretisch, sobald das Störungsfeld in ihrem Bereiche merklich ungleichförmig ist. Eine Nadel, deren Verteilung zu der genau vertical gerichteten magnetischen z-Axe symmetrisch, sonst aber willkürlich sei,

1) Vgl. hierzu G. Roessler, Inaug.-Diss. Zürich 1892.

2) H. du Bois u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 2. p. 84. 1900. Dementsprechend erweisen diese sich erfahrungsgemäss an einem, den Störungsquellen *nahe* liegenden Aufstellungsorte zuweilen weniger störungsfrei als unsere ebenda beschriebenen unastatischen Kugelpanzer-Galvanometer, bei denen die hier gedachte Wirkung ausgeschlossen ist.

3) P. Weiss, Compt. rend. 120. p. 728. 1895; Vgl. Silv. Thompson, The Electromagnet, 2. ed. p. 410. London 1892.

und zwar mit der Lineardichte i, unterliege dem Einfluss eines horizontalen Feldes $\mathfrak{H}_x$. Es wird dann eine ebenfalls horizontal gerichtete Kraft

$$\mathfrak{F}_x = \int i \mathfrak{H}_x dz$$

auf die Nadel ausgeübt, wobei über ihre ganze Länge zu integriren ist. Da unter allen Umständen

$$\int i dz = 0,$$

so wird ebenfalls $\mathfrak{F}_x = 0$, wofern $\mathfrak{H}_x = const.$; trifft letztere Annahme aber nicht mehr zu, so wird im allgemeinen $\mathfrak{F}_x$ einen endlichen Wert aufweisen und daher die Nadel mit Bezug auf jede, nicht mit z identische Verticalaxe einem Drehmoment unterliegen. Bei allen derartigen Astasirungsverfahren wird daher die Stabilität der Ruhelage mehr oder weniger befriedigend ausfallen, je nach der Beschaffenheit der Störungen am Aufstellungsorte.

Dagegen hat Hr. Broca nachgewiesen, dass die von ihm beschriebenen, mit einem symmetrischen Folgepole versehenen Nadeln[1]) auch gegen ungleichförmige Störungsfelder gefeit sind. Vorausgesetzt wird nurmehr, dass deren räumliche Variation selbst eine gleichförmige, d. h. wenigstens $\partial \mathfrak{H}_x / \partial z$ constant sei, was im allgemeinen bis auf Grössen zweiter Ordnung zutreffen dürfte. Ob derartige, bez. ähnliche Gehänge auch für magnetometrische Zwecke im obigen Sinne anwendbar sind, erscheint allerdings gerade des Folgepoles wegen fraglich; ich war bisher nicht in der Lage, mit Broca'schen Gehängen diesbezügliche Versuche anzustellen.

Falls die Entfernung der Störungsquelle von der Ordnung 100 m oder gar eines Kilometers ist, wird das beschriebene Verfahren sich brauchbar erweisen. Bei Störungen infolge vagabondirender Ströme[2]) im Untergrunde eines Laboratoriums könnte die Höhe der Aufstellung über der Kellersohle in Be-

1) A. Broca, Journ. de Physique (3) **6**. p. 67. 1897.

2) Vgl. über vagabondirende Ströme: A. W. Rücker, Phil. Mag. (6) **1**. p. 423. 1901; R. T. Glazebrook, l. c. p. 432; J. Edler, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. **1**. p. 174. 1899.

tracht kommen; denn wenn auch das Störungsfeld selbst mit der Höhe nicht wesentlich abnehmen würde, so dürfte das doch mit dessen Ungleichförmigkeitsgrad infolge von ungleichmässiger Leitung durch Rohrnetze und dergl. der Fall sein. Angesichts dieser so verschiedenartigen Umstände empfiehlt es sich kaum für Differentialmagnetometer eine bestimmte Construction festzulegen; vielmehr lässt sich eine derartige Anordnung im Einzelfalle überall leicht zusammenstellen.

Utrecht, Universität, 20. August 1902.

(Eingegangen 2. September 1902.)

11. *Beiträge zur Kenntnis der lichtelektrischen Wirkung; von Theodor Wulf.*

Unter den zahlreichen Factoren, die bei der von Hallwachs[1]) zuerst beobachteten Zerstreuung negativer elektrischer Ladungen durch ultraviolettes Licht mitwirken, ist offenbar einer der bedeutsamsten der Umstand, dass die Reihe der lichtelektrisch wirksamen Körper sich mit der alten Volta'schen Spannungsreihe als im grossen und ganzen identisch erweist. Diese Uebereinstimmung wird ohne Zweifel bei der Erklärung des rätselhaften Phänomens auch eine besondere Beachtung finden müssen.

Auf Anregung von Hrn. Prof. Nernst habe ich in dessen Laboratorium einige weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt, über die im Folgenden kurz berichtet werden soll.

Die Lichtquelle.

Als Lichtquelle für die ultravioletten Strahlen gedachte ich anfangs den Nernst'schen Glühkörper zu verwenden. Damit wäre eine Hauptschwierigkeit für die quantitative Untersuchung, die Inconstanz der Lichtquellen, gründlich beseitigt. Leider aber zeigte sich das Nernstlicht nicht reich genug an ultravioletten Strahlen. Die Effekte blieben meist innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler.

So griff ich wieder zur Bogenlampe. Zwischen einer Dochtkohle von 8 mm und einer Homogenkohle von 3 mm Durchmesser wurde mittels eines Stromes von 130 Volt und den entsprechenden Beruhigungswiderständen ein Lichtbogen von 3 Amp. erzeugt. Bei dieser hohen Spannung erwies sich die Ausbeute an ultraviolettem Licht als leidlich constant. So wurden einmal bei fünf hintereinander angestellten Versuchen für je 1 Min. Bestrahlung folgende Ablenkungen des Elektrometers beobachtet

64, 62, 63, 64, 62.

1) W. Hallwachs, Wied. Ann. **33.** p. 301. 1888.

Der Fall war aber ein ausnahmsweise günstiger; gewöhnlich kamen Schwankungen von etwa 10 Proc. nicht selten vor und stiegen in vereinzelten Fällen auch auf 20 Proc. Deshalb erschien es wünschenswert, die Resultate noch mit einer anderen Lichtquelle zu controliren, die constante Resultate giebt.

Bekanntlich erhält man ein photochemisch sehr wirksames Licht, wenn Schwefelkohlenstoff in Stickoxyd oder in Sauerstoff verbrennt. Schwefelkohlenstoff ist aber ungemein flüchtig und leicht entzündbar, weshalb man ihn nur in sehr zweck-

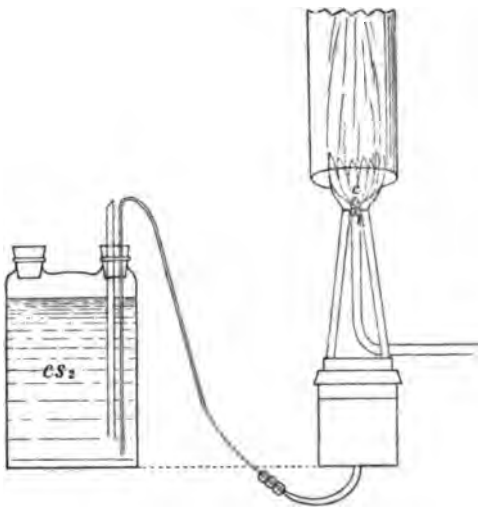


Fig. 1.

mässig eingerichteten Brennern benutzen kann. Es existirt seit langem eine Lampe von Sell und eine andere von Delachanal und Mernet, beide für photographische Zwecke construirt. Die letzte Lampe mischt die zwei Verbrennungsstoffe schon in einem Behälter und ist deshalb sehr zu Explosionen geneigt; die Selllampe dagegen dürfte für unsere Zwecke nicht intensiv genug sein. Nach mancherlei Versuchen habe ich eine Einrichtung getroffen, die durchaus explosionssicher ist und doch ein sehr intensives Licht giebt. Eine kurze Beschreibung dürfte daher manchem erwünscht sein (vgl. Fig. 1).

Ein gewöhnlicher Petroleumrundbrenner mit seinem Docht wird unten mit einem kleinen Metallgefäss versehen zur Aufnahme des herabhängenden Dochtes. In den Boden dieses

Gefässes mündet aus der beliebig entfernt aufgestellten CS_2-Flasche ein Messingheber von ca. 2 mm innerem Durchmesser. Die Sauerstoffzufuhr geschieht durch ein Messingrohr in der Mitte des Brenners. Ein Kupferkügelchen *C* bewirkt eine gleichmässige Vermengung des Sauerstoffs mit den Schwefelkohlenstoffdämpfen. Sobald dann der Brenner hinreichend erhitzt ist, hat man eine lebhafte Verdampfung des CS_2 durch den Docht hindurch und wenn dann Sauerstoff zugeleitet wird, erhält man ein intensiv weisses Licht von 20—30 cm Höhe. Zur Beruhigung der Flamme wird ein Metallcylinder von ca. 5 cm Durchmesser und 40—50 cm Höhe aufgesetzt. Dadurch wird der obere etwas flackernde Teil der Flamme von der Bestrahlung gänzlich ausgeschlossen und nur die Strahlen, die von dem unteren etwa 2 cm hohen weissen Flammenkegel ausgehen, gelangen zur Verwendung. — Der Behälter mit dem CS_2-Vorrat ist als Mariotte'sche Flasche eingerichtet, sodass bei einer einmal gewählten Stellung der Stand des CS_2 in dem Lampenbehälter ganz constant ist. Sollte einmal durch irgend eine Störung der Dampfdruck in der Lampe sich steigern, so würde zunächst die Flüssigkeit in den Behälter zurückgedrängt.

Der Sauerstoff wurde einer käuflichen Bombe entnommen. Mit Hülfe eines Reducirventiles konnte der Ausfluss ebenfalls constant erhalten werden. Nebenbei sei nur noch bemerkt, dass man die gekauften Brenner meist ringsum sorgfältig verlöten muss; namentlich das Rohr zum Zuführen des Sauerstoffs sollte mit dem Inneren des oberen Brennerrandes gasdicht verbunden sein; ebenso muss der dreieckige Schlitz, durch den die Sauerstoffzuführung eintritt, durch ein Metallblech geschlossen werden. Die kleine Oeffnung, aus der die Stange zum Aufschrauben des Dochtes austritt, wurde mit einer kleinen Stopfbüchse abgedichtet. Doch dürfte es auch genügen, sie einfach zu verlöten, da es bei dem hohen Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs, wie sich gezeigt, auf die Stellung des Dochtes gar nicht ankommt. Kühlung der Lampe vermindert die Flammenhöhe.

Am besten wird man die Versuche unter einem Abzuge machen. Sonst könnte man auch den aufgesetzten Cylinder an ein Ofenrohr anschliessen und ins Freie führen. Uebrigens

sind die Dämpfe der entstehenden schwefligen Säure wohl unangenehm zum Atmen, aber durchaus nicht schädlich.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 2 angedeutet. In einem kugelförmigen Glasgefäss von 7 cm Durchmesser befindet sich die zu untersuchende Elektrode *a* von 3 cm Durchmesser. Ihr gegenüber befindet sich die andere Elektrode *b*, eine Platinspirale von fast derselben Grösse. Durch die seitlichen Ansatzröhren können Gase eingelassen werden. Das ultraviolette Licht dringt durch die 2 mm dicke Quarzplatte *Q* in das Gefäss und fällt durch die Lücken der Spirale *b* auf die Elektrode *a*. Wenn alles zur Beobachtung bereit ist, kann der Metalldeckel *D* vom Beobachtungsplatze aus mittels eines Schnurlaufes entfernt werden.

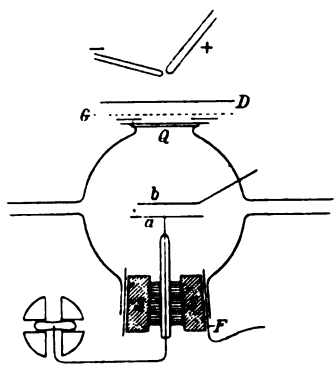


Fig. 2.

Die Spirale *b* wurde durch die Göttinger städtische Centrale auf + 220 Volt geladen. Indem dann *a* unter der Einwirkung des Lichtes negative Ladung an *b* ausstrahlte, lud es sich selbst positiv. Diese Ladung wurde am Elektrometer gemessen. Damit aber von *b* aus nicht direct über die Wände des Glasgefässes hin eine Ladung von *a* erfolgen könne, war zwischen der Glaswand und dem Gummistopfen *S* rings eine zur Erde abgeleitete Stanniolfolie *F* angebracht. Isolationsfehler hätten so den Effect wohl verkleinern, aber nie vergrössern können.

Das Elektrometer war von der neueren verbesserten Form nach Dolezalek. Die Quadranten wurden bei der Beobachtung mit Bogenlicht durch zwei, beim Schwefelkohlenlicht durch drei Normal-Westonelemente geladen. Die zu messende Spannung wurde an die Nadel gelegt, weil dieselbe besser isolirte und nur geringe Capacität zeigte. Ohne Licht blieb das Elektrometer ganz in Ruhe; sowie der Deckel geöffnet wurde, setzte es sich in Bewegung; und ging dann, wenn das Licht nicht mehr einwirkte, langsam zurück, indem es seine Ladung durch

Isolationsfehler wieder verlor. Man konnte so leicht nach jeder Beobachtung den Zustand der Isolation prüfen. Eine Correctur wurde aber deswegen nicht angebracht, weil sie 1. ganz innerhalb des Bereiches der Lichtschwankungen blieb und 2. alle Resultate gleichmässig vergrössert hätte.

Versuchsergebnisse.

I.

Schon bald nachdem Hertz und Hallwachs den Einfluss des Lichtes auf elektrische Entladungen nachgewiesen, zeigten besonders Elster und Geitel, dass im allgemeinen die elektropositiven Metalle am stärksten negative Ladungen zerstreuen. Diesen Parallelismus auch auf durch Gase, besonders Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor, polarisirtes Platin auszudehnen, scheint bisher noch nicht versucht zu sein, obwohl das Potential elektrolytisch sich ausgesprochen ändert. Es entsteht die Frage, ob auch in diesem Falle der Hallwachseffect mit dem elektrolytisch gemessenen Potential steigt und fällt.

Eine Platinelektrode wurde elektrolytisch mit Sauerstoff beladen und ihr Potential gemessen gegen einen Zinkstab in einer $ZnSO_4$-Lösung, hierauf wurde die Platte schnell aus dem Bade herausgenommen, getrocknet, auf ihren lichtelektrischen Effect untersucht, und wieder das Potential gemessen. Dann wurde die Elektrode erst schwächer, dann stärker mit Wasserstoff beladen und in derselben Weise verfahren. *Und es zeigte sich, dass in der That das sonst so unwirksame Platin in dem Maasse lichtelektrisch wirksam wird, als ihm durch Beladen mit Wasserstoff ein höheres Potential mitgeteilt wird.* Die Werte für die Elektricitätszerstreuung bei starken Wasserstoffladungen waren bis 1000 Proc. grösser als diejenigen bei Sauerstoffladungen.

Die folgende Tabelle giebt einige so erhaltene Resultate. Die ersten drei Columnen enthalten die elektrolytisch gemessenen Potentiale gegen einen Zn-Stab in Volt vor und nach Beobachtung des Hallwachseffectes und den Mittelwert aus beiden. Die letzte Columne giebt den zugehörigen Hallwachseffect in Scalenteilen des Elektrometers für 1 Min. Bestrahlung.

1 Volt an die Nadel gelegt giebt einen einfachen Ausschlag von 2 Strich. Als Lichtquelle diente der Kohlebogen

von 3 Amp. Platin, mit Wasserstoff von Atmosphärendruck beladen liefert bekanntlich gegen Zink eine Spannung von ca. 0,8 Volt, mit Sauerstoff ca. 1,9 Volt.

Tabelle I.

Elektrode aus platinirtem Platin.

Potential gegen Zn			Hallwachs-effect
vorher	nachher	Mittel	
2,01	1,81	1,91	55
1,75	1,67	1,71	354
0,8	1,56	1,18	421

Ein anderes Mal wurde umgekehrt zuerst der Hallwachseffect gemessen, dann das Potential, dann wieder der Hallwachseffect.

Tabelle II.

Elektrode aus blankem Platin.

Hallwachseffect			Potential gegen Zn
vorher	nachher	Mittel	
60	139	100	1,55
384	480	432	1,31
632	528	580	1,14

Wenn die mitgeteilten Tabellen auch qualitativ durchaus beweisend sind für die Abhängigkeit des Strahlungseffectes vom Potential, so erlauben sie doch nicht etwa eine empirische Formel aufzustellen, nach welcher man den Hallwachseffect aus dem Potential im voraus berechnen könne. Einmal änderten sich gerade die extremen Potentialwerte während der Bestrahlung oft ganz bedeutend, namentlich nach einer vorausgegangenen starken Wasserstoffladung war es sehr schwer, die Activität der Platte wieder auf den früheren geringen Wert zurückzudrängen. Dann aber konnte man bei der Bogenlampe, die ich bei diesen ersten Versuchen ausschliesslich benutzte, nicht sicher sein, dass die Ausbeute an ultraviolettem Licht dieselbe war wie etwa vor einer halben Stunde.

Auch der bekannte Kunstgriff von Helmholtz, ein sehr dünnes Pt-Blech auf der einen Seite elektrolytisch zu laden

und auf der anderen zu bestrahlen, gab keine besseren Resultate. Während die eine Seite zum Beispiel schon starkes Sauerstoffpotential angenommen hatte, zeigte die Bestrahlung auf der anderen Seite noch deutlich die frühere Wasserstoffadsorption. In der Folge begnügte ich mich daher, den Hallwachseffect zu messen und qualitativ den Gang mit der Potentialdifferenz zu verfolgen. Die Adsorption erfolgte einfach durch Umgeben des Pt-Bleches mit der betreffenden Gasatmosphäre. Die Zahlen geben den Ausschlag des Elektrometers für 1 Min. Bestrahlung. Die Stromstärke des Lichtbogens wurde immer auf 3 Amp. gehalten.

	Hallwachseffect
Platinelektrode zu Anfang des Versuches: 120, 128, 124, 120.	Mittel 124
In H_2-Atmosphäre 6 Stunden. Effect steigt allmählich auf: 732, 600, 588, 616.	Mittel 636
Luft in den Apparat gelassen. Darauf wurde beobachtet nach	
2 Min. in ruhender Atmosphäre	620
5 „ „ „ „	496
15 „ „ „ „	420
22 „ „ „ „	248
15 Std. 40 „ „ „ „	260
16 „ 16 „ „ „ „	300
16 „ 24 „ Ein Luftstrom wird durch den Apparat gesaugt	476
16 „ 26 „ „ „ „ „ „ „ „ „	460
16 „ 40 „ „ „ „ „ „ „ „ „	476
17 „ 12 „ in ruhiger Atmosphäre	112
17 „ 26 „ mit Luftstrom	368
17 „ 49 „ „ „	232
17 „ 54 „ „ „	224
21 „ 20 „ „ „	200
21 „ 25 „ „ „	196
39 „ 25 „ ohne „	80
39 „ 27 „ „ „	84
5 Wochen ruhigen Liegens an der Luft	68

Die Platte hatte zu Anfang schon schwache H_2-Ladung und einen mässigen Hallwachseffect. Trotzdem stieg die Wirksamkeit in einer Wasserstoffatmosphäre noch auf mehr als das Fünffache des Anfangswertes. In atmosphärischer Luft verlor sie sich langsam, wie auch die Wasserstoffladung sich all-

mählich zerstreute. Nach fünf Wochen war das Platinblech nur noch sehr schwach activ. Dass die Wirksamkeit durch einen Luftstrom immer verstärkt wird, ist eine schon öfters beobachtete Thatsache.

Umgekehrt mussten Ozon und Chlorgas den Effect noch weiter heruntersetzen als gewöhnlicher Sauerstoff, was der Versuch bestätigte.

Einfluss von Chlorgas.

1. Luft wurde durch Chlorkalk gesaugt und so mit Cl-Gas geschwängert in die Pt-Elektrode geleitet.

Zu Anfang in reiner Luft war der Effect für 1 Minute in Scalenteilen 75, 81, 84, 78 . . . . . Mittel 80

Cl-haltige Luft durchgesaugt 40 Min. Effect pro Minute 46, 45, 47, 53 . . . . . Mittel 48

H_2 durchgesaugt. Der Hallwachseffect steigt innerhalb 6 Std. stetig auf 123

2. Cl-Gas wurde durch Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein dargestellt. Die Platinelektrode war gut mit Putzpomade gereinigt und polirt.

Bogenlicht 3 Amp. Folgende Elektrometerausschläge für 1 Min. Bestrahlung wurden gefunden:

Anfangszustand 166, 156. Mittel 161.

Wasserstoff eingelassen, gut getrocknet und gereinigt.

Nach Min.	14	32	40	54
Effect	436	510	562	580

Wasserstoffstrom wurde abgebrochen und mit Cl-Gas geschwängerte Luft an die Elektrode geleitet.

Nach Min.	10	13	17	20	25
Effect	72	44	28	30	24

Wasserstoff, eingeleitet wie oben.

Nach Min.	2	7	13
Effect	30	60	292

Einfluss von Ozon.

Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen und durch die stillen Entladungen eines Inductoriums in einem Ozonisator ozonisirt. Die benutzte Platinelektrode war anfangs sehr

stark zerstreuend infolge eines dreitägigen Aufenthaltes in reinem Wasserstoff.

Effect für 1 Min. Bestrahlung zu Anfang 702, 744, 744. Mittel 730.

Ozonhaltiger Sauerstoff eingeleitet. Zum Trocknen eine Flasche mit H_2SO_4 conc. vorgeschaltet.

Nach Min.	5	10	25	45	85	97	100	110
Effect	672	668	234	148	140	120	110	112

Atmosphärische Luft durchgesaugt in beständigem Strom einer Wasserstrahlpumpe, eine Trockenflasche vorgelegt.

Nach Min.	1	8	25	30	40
Effect	158	278	308	354	330

Ozon eingeleitet, nicht getrocknet.

Nach Min.	1	5	8	18	28	40
Effect	174	80	66	70	56	86

Zimmerluft durchgesaugt.

Nach Min.	2	12	140	144	160
Effect	62	84	166	178	200

Nicht getrocknetes Ozon eingeleitet.

Nach Min.	2	12	21
Effect	84	60	42

Wasserstoff eingeleitet.

Nach Min.	1	6	27
Effect	72	86	210

Die Versuche zeigen, dass Platin mit Wasserstoff beladen vielleicht 10 mal so activ ist, als ohne diese Ladung in gewöhnlicher Luft. Durch Chlor und Ozon wird umgekehrt die Wirkung noch bedeutend herabgesetzt, alles in Uebereinstimmung mit der Reihenfolge der Potentiale der Gase H_2, O_2, Cl_2, O_3.

In Bezug auf die Wasserstoffladung ist noch zu bemerken, dass sie sich sehr langsam wieder verlor, und selbst nach einer kürzeren anodischen Polarisation nach einiger Zeit sich wieder geltend machte, als wenn die verschiedenen Polarisationen sich übereinander lagerten, ohne sich vollständig zu neutralisiren.

Bei Ozon besonders ist noch zu beachten der Einfluss der Feuchtigkeit. Wie die letzte Tabelle zeigt, war in feuchtem

Ozon schon nach 1 Min. der lichtelektrische Effect auf die Hälfte seines früheren Wertes gesunken, während eine solche Verminderung in trockenem Ozon erst nach ca. 15 Min. zu beobachten war.

Dass es sich bei diesen Versuchen um einen Einfluss des Mediums handelt, ist vollständig ausgeschlossen. Einmal sind die Einflüsse des Mediums bei weitem nicht so gross, dann auch wurde die verstärkte Wirksamkeit ebensogut in Luft als Medium beobachtet, wenn die Elektrode elektrolytisch polarisirt war.

Schon verschiedene Forscher haben bei ihren Untersuchungen einen Einfluss des Mediums festgestellt. Verschiedene Medien haben natürlich vor allem die Wirkung, dass sie das ultraviolette Licht verschieden stark absorbiren, und da die Unterschiede recht beträchtlich sind, so können nur solche Resultate miteinander verglichen werden, bei denen dieser Umstand beachtet wurde.

Aber auch abgesehen davon geben diese Beobachtungen, soweit sie sich auf Platinelektroden in Wasserstoff (und ähnliche Anordnungen) beziehen, nach den hier mitgeteilten Untersuchungen nicht ohne weiteres den reinen Einfluss des Mediums zu erkennen, sondern zunächst und vorzugsweise die Wirksamkeit der durch das Medium veränderten Elektroden. Das dürfte besonders gelten von der Beobachtung Righi's[1]), welcher fand, dass Platin und Palladium in einer Wasserstoffatmosphäre sich merklich dem Zink nähern. Vielleicht gehört auch hierher, wenn E. Wiedemann und H. Ebert[2]) den Einfluss des Lichtes auf die Funkenbildung zwischen Platinelektroden in einer H_2-Atmosphäre „viel deutlicher ausgesprochen" finden als in Luft.

II.

Nachdem die vorliegenden Beobachtungen ganz zweifellos gezeigt haben, dass die lichtelektrische Wirksamkeit des Platins durchaus mit dem Potential des adsorbirten Gases parallel geht, sollte man nun auch einen Einfluss des Mediums er-

1) A. Righi, Rend. R. Accad. dei Lincei. **4.** p. 860. 1888.
2) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. **33.** p. 259. 1888.

warten, etwa so, dass der Hallwachseffect um so stärker wäre, je grösser die Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und der umgebenden Atmosphäre. Diese Frage hängt aufs innigste zusammen mit einer anderen Frage, die für die Natur des Vorganges von entscheidender Bedeutung ist, nämlich ob die Elektricitätszerstreuung durch das Licht auf einem chemischen Processe beruht oder nicht.

Schon aus den Versuchen P. Lenard's[1]), der selbst bei den allerstärksten Verdünnungen keine besondere Abnahme der Wirkung wahrnehmen konnte, geht hervor, dass, wenn hier überhaupt das Gas des Mediums eine Rolle spielt, dann ganz minimale Mengen genügen, um die Erscheinung hervorzurufen. Das zeigt auch folgende einfache Ueberlegung. Vorausgesetzt, dass mit jedem Elektron ein Atom bewegt wird, braucht man zum Umsatze eines Grammatoms die Elektricitätsmenge 96450 Coul., also für ein Milligrammatom 96, rund 100 Coul. Die Stromstärke, die von einer bestrahlten Elektrode ausgeht, ist bei sehr activen Stoffen von der Grössenordnung 10^{-6} Amp. meist nur 10^{-9} Amp. Ein solcher Strom müsste also 10^{8} bez. 10^{11} Sec. oder mehr als 3 bez. 3000 Jahre fliessen, um 1 Milligrammatom zu befördern.

Einen chemischen Umsatz direct mit der Waage oder dergleichen zu bestimmen ist also einstweilen aussichtslos. Dagegen könnte man wohl unter der Annahme, dass Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Platins reagirt, den eingeleiteten Wasserstoff sorgfältig von Sauerstoff reinigen, und dann, wenn auch kein vollständiges Erlöschen der Activität, so doch wenigstens eine Abnahme derselben constatiren, die dann beim Einleiten von Sauerstoff wieder verschwinden müsste.

Noch deutlicher müssten gut polirte Zinkelektroden in ganz reinem Wasserstoff etwas von ihrer Wirksamkeit einbüssen, um dann beim Einleiten von Luft oder Sauerstoff wieder stärker activ zu werden.

Der Umstand, dass die Luft ultraviolette Strahlen stärker als Wasserstoff absorbirt, wirkt im entgegengesetzten Sinne und kann hier also die Vergrösserung des Effectes nicht bewirken. In der Literatur findet man hin und wieder die Be-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 2. p. 365. 1900.

hauptung, dass die Natur der Gase von keinem Einfluss auf den Effect wäre, gewöhnlich unter Berufung auf die Arbeiten von Stoletov[1]) und Breisig.[2]) Ersterer giebt überhaupt nicht an, wie er für Reinheit der Gase gesorgt, letzterer betont ausdrücklich, er habe nach sehr grossen Unterschieden der Gasatmosphäre gesucht, um die günstigsten Versuchsbedingungen aufzufinden. Thatsächlich widersprechen sich die Resultate der verschiedenen Forscher gerade in diesem Punkte nicht selten, weshalb ich von einer weiteren Kritik hier Abstand nehmen will.

Es kam also vor allem darauf an, möglichst reinen, namentlich aber sauerstofffreien Wasserstoff herzustellen. Der Wasserstoff wurde aus Zn in H_2SO_4 gewonnen und zunächst durch eine Lösung von $KMnO_4$ geleitet. Dann passirte er ein Rohr mit festem KOH und $CaCl_2$, dann folgten zwei Rohre mit Platinasbest, welche beständig durch eine Flamme auf mehr als 100° erhitzt wurden. Darauf wurde nochmals zuerst mit concentr. H_2SO_4 und dann mit P_2O_5 getrocknet. Endlich folgte noch ein Rohr mit Platinasbest und dann die Kugel mit der zu bestrahlenden Elektrode. Gummischläuche wurden nicht verwendet, sondern die Röhren ineinander geschoben und dann entweder mit Hg abgedichtet oder mit Siegellack verkittet. Damit auch rückwärts kein Sauerstoff in den Apparat hineindiffundiren könne, war die Oeffnung zum Ausströmen des Gases nochmals durch ein Platinasbestrohr und durch H_2SO_4 conc. versichert. Zum Ein- und Auslassen der Luft war unmittelbar vor und hinter der Kugel ein Dreiweghahn angebracht, weil Sauerstoff und Wasserstoff durch das Platinasbest sofort zur Explosion gebracht wären. — Aber trotz aller Vorsichtsmaassregeln blieben die Unterschiede doch klein, so klein, dass man sie nicht mit Sicherheit von den Schwankungen der Bogenlampe unterscheiden könnte, wenn sie nicht einmal ganz regelmässig sich eingestellt hätten, und zweitens bei der Controle durch das viel ruhigere Schwefelkohlenstofflicht sich als durchaus reelle Aenderungen erwiesen hätten. Es seien deshalb meine Beobachtungen kurz zusammengedrängt hier angeführt.

1) Stoletov, Compt. rend. 107. p. 91. 1888.
2) F. Breisig, Inaug.-Diss. Bonn 1891.

Platinelektrode mit H_2 beladen.

Elektrometerablenkung für 1 Min. Bestrahlung mit Bogenlicht von 3 Amp.

Nach verschiedenen Vorversuchen mit H_2-Ladung begann $4^h\ 22^m$ Nachm. von neuem die Zuleitung von reinem Wasserstoff.

Effect	13	Min.	nach	Anfang	der	H-Füllung	157
„	35	„	„	„	„	„	180
„	50	„	„	„	„	„	205
„	60	„	„	„	„	„	216

Damit hat der Effect sein Maximum erreicht, bei weiterer Zuleitung fällt er wieder.

Effect	90	Min.	nach	Anfang	der	H_2-Füllung	211
„	100	„	„	„	„	„	184
„	115	„	„	„	„	„	145

Nach 125 Min. wurde H_2-Zufluss abgeschnitten und Luft eingelassen.
„ 5 Sec. den Apparat geöffnet. Effect 157
145 Min. Die wasserstoffbeladene Elektrode steht in Luft . . . 193
Luft durchgesogen mit dem Munde, dann Beobachtung 259
Nach 2 Tagen hat sich die Wasserstoffladung soweit zerstreut, dass der Effect in Luft sinkt auf ca. 130

Dieselbe Elektrode.

Bestrahlung mit der Bogenlampe von 3 Amp. 1 Min.

Nach Beginn der H_2-Zuleitung.

$^1/_4$	Stunde	Ausschlag	58
$^1/_2$	„	„	64
1	„	„	74
$1^1/_2$	Stunden	„	82
2	„	„	92
$2^1/_2$	„	„	105
3	„	„	114
5	„	„	127
8	„	„	130

In der Nacht trat eine Unterbrechung ein, die Wasserstoffbeladung muss zurückgegangen sein. Am folgenden Morgen wurde die Beobachtung wieder aufgenommen $8^h\ 12^m$ und gefunden:

Nach Stunden	1	2	3	$3^1/_2$	—	—	$4^1/_2$	—
Effect	108	94	92	124	142	147	144	153

Damit war das Maximum der Wirkung erreicht. Nun folgte Abnahme:

Nach Stunden	5	8	9		
beob. Effect	109	88	101	98	100

Jetzt wurde durch eine Trockenflasche Luft eingelassen.

25 Luftbläschen eingelassen.	Effect	114
Noch 50 Luftbläschen dazu.	„	138

Dieselbe Platinelektrode.

Die Elektrode steht schon zwei Tage in H_2-Atmosphäre, daher zu Beginn der Beobachtung das Maximum schon überschritten ist. Wir beobachten den zweiten abfallenden Teil der Curve.

Zeit	$8^h\ 20^m$	$8^h\ 24^m$	$8^h\ 26^m$	$9^h\ 5^m$	$9^h\ 16^m$	$9^h\ 20^m$
Effect	88	88	76	73	65	67

$9^h\ 23^m$ wurde in den Apparat Luft eingelassen. Beobachtet wurde nach

2 Min.	5 Min.	8 Min.
97	99	97

Bei allen angeführten Beobachtungen erreichte die Zerstreuung in reinem Wasserstoff nach einiger Zeit ein Maximum und fiel dann allmählich um 33 Proc. dieses Wertes, um dann beim Einlassen von Luft ungefähr auf den Maximalwert zurückzugehen. Der ganze Verlauf der Beobachtung am Platin stellt sich demnach in drei Phasen dar. Zuerst wird das Platin mit Wasserstoff beladen. Der Hallwachseffect steigt bedeutend an. Bei weiterem Zuleiten wird die Umgebung der Elektrode sehr arm an Sauerstoff, der Effect sinkt. Endlich wird wieder Sauerstoff eingelassen. Die Elektrode ist stark mit H_2 beladen, die Umgebung reich an Sauerstoff, der Effect kehrt auf sein Maximum zurück.

Dieselben Versuche wurden dann auch mit demselben Resultat an einer Zinkelektrode gemacht, wo natürlich ein Ansteigen des Effectes am Anfang ausgeschlossen war. Das Zink war nicht amalgamirt, sondern wurde nur von Zeit zu Zeit frisch polirt. Nach dem Poliren nahm die Activität anfangs bedeutend ab, später viel langsamer. Dann setzten die

Beobachtungen ein. Lichtquelle war die Bogenlampe mit 3 Amp. Wegen der viel grösseren Empfindlichkeit des Zinks wurde jedesmal nur 10 Sec. lang bestrahlt.

Zinkelektrode.

Zu Anfang in atmosphärischer Luft 180, 184, 182 . . . . Mittel 182
9^h 36^m H_2 eingeleitet. Nach 8 Min. beobachtet 187
In der Zeit von 1—2 Std. nach Beginn des H-Zuflusses wurde abgelesen 105, 115, 126, 131, 85, 110, 126 . . . . . Mittel 117
11^h 30^m ca. 50 Luftbläschen eingelassen, darauf Effect 140
noch 60 „ „ „ „ 147

Dieselbe Elektrode.

Es sollte der Versuch gemacht werden, wie weit der Effect sich herunterdrücken lasse, wenn die Zuleitung von reinem Wasserstoff sehr lange ausgedehnt wurde. Aber nach ca. 20 Std. konnte keine weitere Verminderung mehr wahrgenommen werden, obwohl die Beobachtung bis 43 Std. fortgesetzt wurde.

$2^1/_2$ Std. nach Beginn der H_2-Zuleitung war der Effect bei 5 Sec. Bestrahlung 177, 172, 173 . . . . . Mittel 174
Nach 20—25 Std. wurden beobachtet: 138, 118, 126, 136, 112, 118, 117, 127, 111, 135, 137, 117, 130, 128, 130, 110, 146, 112, 116, 126, 126, 124, 124, 120 . . . . Mittel 124

60 Luftbläschen eingelassen 154
100 Bläschen 130, 134 Mittel 132

Wasserstoff zugeführt und beobachtet.

Nach Min.	2	6	12
Effect	134	122	112

10 Luftbläschen 142

Wasserstoff, nach Min.	15	18	21
	114	128	96

60 Luftbläschen: Effect 148.

Die vorstehende längere Zahlenreihe wurde auch mitgeteilt, um eine ungefähre Vorstellung von der Zuverlässigkeit der benutzten Lichtquelle zu geben. Sie zeigt, dass die Constanz der Bogenlampe eben nicht sehr gross ist. Es wurden deshalb die letzten Versuche noch einmal mit der Schwefelkohlenstoffflamme nachgeprüft.

Zinkelektrode in Wasserstoff.
Bestrahlung 1 Min. lang.

Nach 5 Std. 0 Min. Aufenthalt in reinem H_2 Effect	274
„ 5 „ 2 „ „ „ „ „ „	286
„ 5 „ 4 „ „ „ „ „ „	239
Luft eingelassen, nach 2 Min. Effect	264
„ „ „ 4 „ „	289
H_2 eingeführt, nach 4 Min. Effect	249
„ 6 „ „	233
„ 8 „ „	217
Luft, nach 1 Min. Effect	264
„ 3 „ „	299
Nach Aufenthalt in H_2 von 4 Min. Effect . . .	255

Bemerkt sei nur noch, dass alle diese Zahlen innerhalb 25 Min. abgelesen wurden, während welcher Zeit die Lampe ohne Störung brannte.

Die folgende Versuchsreihe wurde in derselben Weise innerhalb einer Stunde gewonnen.

Zinkelektrode in H_2, zu Anfang Effect .	244
Nach 2 Std. 30 Min.	212
„ 2 „ 33 „	178
„ 2 „ 38 „	168

Sauerstoff aus einer Bombe ohne Trocken- und Reinigungsmittel eingeleitet.

Nach 2 Min. Effect	253
„ 5 „ „	249
„ 10 „ „	256
„ 11 „ „	259
Wasserstoff rein, nach 2 Min. Effect . .	208
„ 4 „ „ . .	203
„ 6 „ „ . .	211
Sauerstoff wie oben, nach 2 Min. Effect	248
„ 4 „ „	231
„ 6 „ „	236
Wasserstoff rein, nach 2 Min. Effect . .	230
„ 4 „ „ . .	201
„ 6 „ „ . .	203
„ 8 „ „ . .	207
Atmosphärische Luft, nach 2 Min. Effect	213
„ 4 „ „	218

Wasserstoff ohne Reinigungs- und Trockenmittel.

Nach Min.	3	5	7	9
Effect	208	203	209	201

Wasserstoff rein und trocken, nach 8 Min. 180
„ 11 „ 187

In Luft, nach 1 Min. 209
„ 3 „ 224
„ 5 „ 231

Die Tabelle zeigt, dass auch Zn in ganz reinem Wasserstoff weniger wirksam ist, als in ungereinigtem H_2, O_2 und Luft.

Die erhaltenen Resultate lassen sich sämtlich in dem Satze zusammenfassen: „Die Lichtempfindlichkeit ist um so grösser, je grösser die Potentialdifferenz Elektrode/Umgebung.“ Dabei ist das Vorzeichen der Potentialdifferenz zu beachten. Es wäre eine sehr dankenswerte Arbeit, diese Anschauung in ihren weiteren Consequenzen zu prüfen, wobei aber immer auf Spuren von Verunreinigungen und auf die Absorption der verschiedenen Gase für ultraviolettes Licht zu achten wäre.

Eine sehr interessante Erscheinung konnte ich beobachten an einer Silberelektrode in Chlorgas. Es zeigten sich da ganz enorme Unterschiede in der Empfindlichkeit, je nachdem das Chlorgas feucht oder trocken war. Zunächst sollte ja der Effect, da eine Silberelektrode selbst von Cl-Dämpfen angegriffen wird, in Cl heruntergehen. Das that er aber in gut getrocknetem Cl nicht merklich, sobald aber die Trockenmittel entfernt wurden, sank der Effect bedeutend, und wenn dann wieder trockenes Cl zugeleitet wurde, stieg der Effect oft ganz ungeheuer auch über die Werte bei blankem Silber hinaus.

Silberelektrode.

Frisch polirt. Lichtbogen 3 Amp. Ausschlag für 1 Min. Bestrahlung.
In Luft 173, 178, 159, 183, 170 Mittel 173

Luft mit Chlordampf durchgesaugt ohne Trockenmittel.

Nach Min.	2	5	120	123
Effect	135	106	22	18

Die Chlorluft wurde durch H_2SO_4 conc. getrocknet.

Nach Min.	5	50	52	75
Effect	27	752	870	1005

Nicht getrocknete Chlorluft durchgesaugt.

Nach Min.	2	10	20	60
Effect	937	533	324	46

Ein anderes Mal wurde feuchtes Chlor nicht wie hier, 2 Std., sondern nur 20 Min. durchgeleitet. Da stieg der Effect hernach beim Durchleiten von trockenem Gas nur auf etwa 400; erreichte aber diesen Wert auch schon nahezu nach 15 Min., vollständig nach 30 Min.

Die Resultate dieser Untersuchung lassen sich kurz so zusammenfassen:

1. Platinelektroden mit Wasserstoff beladen sind lichtelektrisch in hohem Grade wirksam, mit Sauerstoff, Chlor, Ozon polarisirt werden sie sehr unempfindlich. Damit ist die Gültigkeit des Gesetzes vom Parallelismus der elektrolytisch gemessenen Spannung mit der lichtelektrischen Wirksamkeit auch für mit Gasen polarisirtes Platin bewiesen.

2. Die im zweiten Teil dieser Arbeit mitgeteilten Beobachtungen lassen sich so erklären, dass die lichtelektrische Wirksamkeit abhängt auch von der Natur des Mediums, insofern als die Wirksamkeit um so grösser wird, je grösser die chemische Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und ihrer Atmosphäre. Sollte sich diese Ansicht bestätigen, so würde damit zugleich wahrscheinlich gemacht, dass die Zerstreuung der Elektricität durch das Licht mit einem chemischen Vorgang verbunden ist.

3. Von einiger praktischer Bedeutung ist das Resultat, dass sich mit Schwefelkohlenstoff in Sauerstoff ein recht wirksames und ruhiges Licht herstellen lässt, das für quantitative Untersuchungen sich als recht brauchbar erwiesen hat.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Nernst für die Anregung zu dieser Arbeit, wie auch für seine beständige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Inst. f. phys. Chem., 6. August 1902.

(Eingegangen 8. August 1902.)

stark zerstreuend infolge eines dreitägigen Aufenthaltes in reinem Wasserstoff.

Effect für 1 Min. Bestrahlung zu Anfang 702, 744, 744. Mittel 730.

Ozonhaltiger Sauerstoff eingeleitet. Zum Trocknen eine Flasche mit H_2SO_4 conc. vorgeschaltet.

Nach Min.	5	10	25	45	85	97	100	110
Effect	672	668	234	148	140	120	110	112

Atmosphärische Luft durchgesaugt in beständigem Strom einer Wasserstrahlpumpe, eine Trockenflasche vorgelegt.

Nach Min.	1	8	25	30	40
Effect	158	278	308	354	330

Ozon eingeleitet, nicht getrocknet.

Nach Min.	1	5	8	18	28	40
Effect	174	80	66	70	56	36

Zimmerluft durchgesaugt.

Nach Min.	2	12	140	144	160
Effect	62	84	166	178	200

Nicht getrocknetes Ozon eingeleitet.

Nach Min.	2	12	21
Effect	84	60	42

Wasserstoff eingeleitet.

Nach Min.	1	6	27
Effect	72	86	210

Die Versuche zeigen, dass Platin mit Wasserstoff beladen vielleicht 10 mal so activ ist, als ohne diese Ladung in gewöhnlicher Luft. Durch Chlor und Ozon wird umgekehrt die Wirkung noch bedeutend herabgesetzt, alles in Uebereinstimmung mit der Reihenfolge der Potentiale der Gase H_2, O_2, Cl_2, O_3.

In Bezug auf die Wasserstoffladung ist noch zu bemerken, dass sie sich sehr langsam wieder verlor, und selbst nach einer kürzeren anodischen Polarisation nach einiger Zeit sich wieder geltend machte, als wenn die verschiedenen Polarisationen sich übereinander lagerten, ohne sich vollständig zu neutralisiren.

Bei Ozon besonders ist noch zu beachten der Einfluss der Feuchtigkeit. Wie die letzte Tabelle zeigt, war in feuchtem

Ozon schon nach 1 Min. der lichtelektrische Effect auf die Hälfte seines früheren Wertes gesunken, während eine solche Verminderung in trockenem Ozon erst nach ca. 15 Min. zu beobachten war.

Dass es sich bei diesen Versuchen um einen Einfluss des Mediums handelt, ist vollständig ausgeschlossen. Einmal sind die Einflüsse des Mediums bei weitem nicht so gross, dann auch wurde die verstärkte Wirksamkeit ebensogut in Luft als Medium beobachtet, wenn die Elektrode elektrolytisch polarisirt war.

Schon verschiedene Forscher haben bei ihren Untersuchungen einen Einfluss des Mediums festgestellt. Verschiedene Medien haben natürlich vor allem die Wirkung, dass sie das ultraviolette Licht verschieden stark absorbiren, und da die Unterschiede recht beträchtlich sind, so können nur solche Resultate miteinander verglichen werden, bei denen dieser Umstand beachtet wurde.

Aber auch abgesehen davon geben diese Beobachtungen, soweit sie sich auf Platinelektroden in Wasserstoff (und ähnliche Anordnungen) beziehen, nach den hier mitgeteilten Untersuchungen nicht ohne weiteres den reinen Einfluss des Mediums zu erkennen, sondern zunächst und vorzugsweise die Wirksamkeit der durch das Medium veränderten Elektroden. Das dürfte besonders gelten von der Beobachtung Righi's[1]), welcher fand, dass Platin und Palladium in einer Wasserstoffatmosphäre sich merklich dem Zink nähern. Vielleicht gehört auch hierher, wenn E. Wiedemann und H. Ebert[2]) den Einfluss des Lichtes auf die Funkenbildung zwischen Platinelektroden in einer H_2-Atmosphäre „viel deutlicher ausgesprochen" finden als in Luft.

II.

Nachdem die vorliegenden Beobachtungen ganz zweifellos gezeigt haben, dass die lichtelektrische Wirksamkeit des Platins durchaus mit dem Potential des adsorbirten Gases parallel geht, sollte man nun auch einen Einfluss des Mediums er-

1) A. Righi, Rend. R. Accad. dei Lincei. **4.** p. 860. 1888.
2) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. **33.** p. 259. 1888.

vor den Spalt gesetzt wird, von dem ein schwach dispergirendes Prisma ein Spectrum erzeugt.

Selbstverständlich kann man nach der beschriebenen Methode die Fluorescenzspectren auch anderer Farbstoffe etc. demonstriren, wenn man nur ein geeignetes Erregungs- und Absorptionsfilter zu dem Fluorescenzfilter findet, was bei der grossen Menge von Farbstoffen ja sehr leicht ist.

München, Optisch-astronom. Institut von Steinheil,
August 1902.

(Eingegangen 5. August 1902.)

13. *Ueber den Gleichgewichtszustand eines schweren Gases; von Felix M. Exner.*

Unter dem obigen Titel hat Hr. A. Schmidt in diesen Annalen[1]) eine Kritik meiner gleichnamigen Arbeit[2]) veröffentlicht, in welcher er mir vorwirft, die beiden specifischen Wärmen c_p und c_v verwechselt zu haben. Nachdem mir dieser Vorwurf nicht gerechtfertigt erscheint, gestatte ich mir, zur Aufklärung die Ableitung der angegriffenen Gleichung zu geben.

Es handelt sich um die Bedingung constanter Energie in einer der Wirkung einer constanten Schwerkraft unterliegenden Gassäule vom Querschnitt Eins, von nach oben unendlicher Länge und adiathermanen Wänden. Man geht hierbei zweckmässig von der Gleichung für die zugeführte Wärme aus, da die Nullsetzung derselben gleichbedeutend ist mit der Constantsetzung der in verschiedenen Formen vorhandenen Energie, und die letzteren sich schwerer übersehen lassen. So hat meines Erachtens Hr. Schmidt bei seiner Ableitung der in Frage kommenden Gleichung einen Teil der Energie, die zur Ausdehnung des Gases verwendet wurde, weggelassen, wodurch er zu einem von dem meinigen verschiedenen Resultate gelangt. Für die Masseneinheit ist die zugeführte Wärmemenge dq; dieselbe wird teils in innere Energie, teils in Arbeit verwandelt nach der Gleichung $dq = du + Apdv$, wo u die innere Energie der Masseneinheit, p der Druck, v das specifische Volumen des Gases ist und A das Wärmeäquivalent bedeutet; leider ist in meiner oben citirten Arbeit eine Inconsequenz unterlaufen, indem im Ausdruck für die Entropie das Aequivalent A benutzt, in dem für die Energie dasselbe weggelassen wurde.

Wird nun die Gleichung $pv = RT$ als gültig angenommen, wo R die Gasconstante, T die absolute Temperatur ist, ferner

1) A. Schmidt, Ann. d. Phys. 8. p. 924. 1902.
2) F. M. Exner, Ann. d. Phys. 7. p. 683. 1902.

das Gesetz für die Druckabnahme mit der Höhe $dp = -\varrho g dh$ verwendet, so ergiebt sich leicht:

$$p dv = R dT + g dh;$$

da $du = c_v dT$ (c_v specifische Wärme bei constantem Volumen, c_p dieselbe bei constantem Druck), so ist

$$dq = c_v dT + AR dT + Ag dh \quad \text{oder} \quad dq = c_p dT + Ag dh;$$

für das Differential der Masse dm ist dieser Wert

$$dq \,.\, dm = (c_p dT + Ag dh)\, dm$$

und für die Masse der ganzen Luftsäule M beträgt er:

$$\int dq \,.\, dm = \int (c_p dT + Ag dh)\, dm;$$

dieser Wert soll nach der gestellten Bedingung Null sein, also

$$0 = \int d(c_p T + Ag h)\, dm,$$

oder, da sich die Integration auf die Masse bezieht:

$$\int (c_p T + Ag h)\, dm = \text{const.};$$

nachdem in unserem Falle $dm = \varrho dh$ ist, so folgt die in meiner früheren Arbeit enthaltene Gleichung

$$\int_0^\infty (c_p T + Ag h)\, \varrho\, dh = \text{const.}$$

Eine Verwechslung der specifischen Wärmen c_p und c_v liegt also nicht vor, aber allerdings wäre eine solche, wie Hr. Schmidt in Punkt 2 seiner Ausführungen hervorhebt, für das Resultat im vorliegenden Falle gleichgültig. Was Punkt 3 daselbst betrifft, so war es nicht meine Absicht, „die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes bei den Zustandsänderungen schwerer Gase“ zu beweisen, sondern aus dem zweiten Hauptsatze die Bedingung des Gleichgewichtszustandes abzuleiten (wie in meiner oben citirten Arbeit ausdrücklich angegeben); es setzt also auch nicht mein Beweis das zu Beweisende voraus.

(Eingegangen 20. September 1902.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

The European

Weston Electrical Instrument Co.

G. m. b. H.

Specialfabrik für elektrische Messinstrumente.

Berlin S., Ritterstrasse 88.

Die „Weston'schen Fabrikate" sind unerreicht in jeder Beziehung und warnen wir vor geringwerthiger Nachahmung.

Präzisionsdekadenwiderstand mit vergoldeten Contakten und springenden Ziffern. D. R.-P.

Cataloge auf Anfrage gratis.

Wissenschaftliche und technische Instrumente für elektrische und magnetische Messungen

liefern

Hartmann & Braun A.-G., Frankfurt a. M.

Die Firma unterhält ein mit allen modernen Hilfsmitteln reich ausgestattetes, unter wissenschaftlicher Leitung stehendes Laboratorium in besonderem Institutsgebäude.

Der 10 Bogen starke Katalog in 3 Ausgaben — deutsch, englisch, französisch — mit 200 Abbildungen und Beschreibungen, enthält insbesondere:

Galvanometer

verschiedener Gattung, mit Angaben über Empfindlichkeit,

alle Arten von

Widerstands-Messinstrumenten,

Normalien

nach Modellen der Physikal.-Techn. Reichsanstalt,

sämmtliche von **Fr. Kohlrausch** konstruirten Apparate,

neues Instrumentarium für Schulzwecke.

Ferner für elektrische Leitungen

Ampère- u. Voltmeter, Wattmeter u. Zähler

für Gleich- und Wechselstrom jeder Messgrösse.

M. Bornhäuser,

Zechenhausweg Nr. 14, **Ilmenau i. Thür.,** Zechenhausweg Nr. 14.

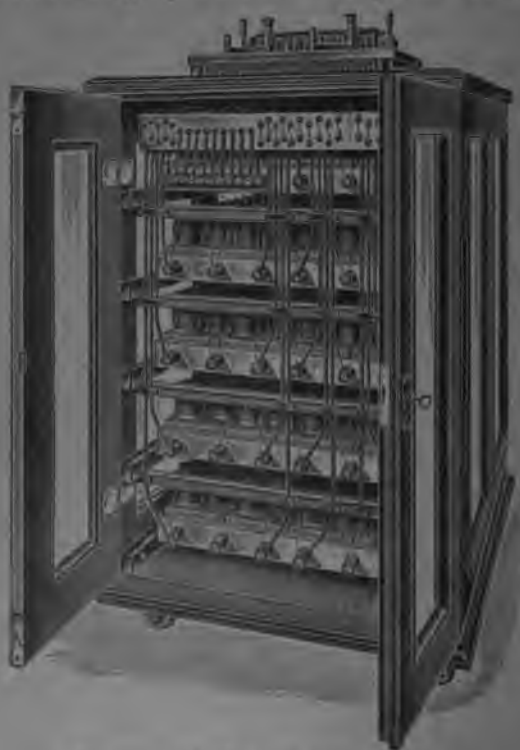
Specialität:

Hochspannungsbatterieen kleiner Accumulatoren

D. R.-G.-M.

nach dem Modell der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt,

in jeder Spannung, stationär oder transportabel, nebst vollständigem Zubehör in jeder Ausstattung.



Transportable Batterie von 1000 Volt.
Ladespannung 125 Volt, Entladespannung regulirbar von 10 zu 10 Volt.
Capacität bei 1000 Volt ca. 1 Ampèrestunde.
Höhe 89 cm, Breite 65 cm, Länge 87 cm, Gewicht ca. 250 kg.

Genaue Beschreibungen und Preise auf gefällige Anfrage.

G. LORENZ, Chemnitz,

fertigt

alle physikalischen Apparate

in möglichst grosser und nur sorgfältiger Ausführung.

Specialität

Demonstrationsapparaten für die **Hertz'schen, Marconi'schen** und **Tesla'schen Versuche,**

Lecher'sche Wellen,

elektrische Resonanzen, — Experimentirtische,

Zimmerverdunkelungen.

Reiniger, Gebbert & Schall

Elektrotechnische Fabrik

Erlangen.

Filialen: **Berlin N,** Friedrichstr. 131c. **München,** Sonnenstr. 18. **Wien IX/3,** Universitätsstr. 12.

Specialitäten:

Röntgen-Apparate neuester Konstruktionen,

Finsen- und Funkenlichttheil-Apparate,

Influenzmaschinen (D. R. P.), verbessertes System, Töpler-Holtz, von **hervorragender Leistungsfähigkeit,**

Volt- und Ampèremeter, Kleinmotore,

Schalttableaux für Schulen, Ventilatoren etc.

Prospecte etc. gratis.

Rich. Magen,

Optiker und Mechaniker,

Berlin NW. 40, Scharnhorststr. 34a.

Für Spiegelgalvanometer:

Planparallel-Spiegel v. 3 bis 30 mm Durchm. Ganz dünn u. leicht, sowie **Hohlspiegel** von 14 mm Durchm. 1—$1_{/20}$ stn. bis 3 Mtr. Focus. **Glasmassen** von $^1/_2$ bis $1_{/20}$ Mtr. lang. **Maassstäbe** in Glas u. Metall (in beliebigen intervallen) bis $^1/_{10}$ mm genau. **Interferenzgitter** für Schulen von 10—400 Striche per mm. **Planparallelglas** jeder Stärke. **Glasprismen. Metallspiegel** in Spiegelmetall.

Preisverzeichniss gratis.

Paul Kröplin,

Bützow i. M.,

mech. Werkstätte für Lehrmittel.

Motorbetrieb.

liefert als Specialität:

Apparate

nach Hertz, Marconi, Tesla, Röntgen, Lodge und Lecher.

Funkeninductoren und polarisirte Relais.

Alleinvertrieb für Oesterreich-Ungarn:

A. Pichlers Wittwe u. Sohn, Wien.

UNGER & HOFFMANN

Gegründet 1878. * **Dresden-A. 16.** * *Gegründet 1878.*

Fabrik von Projektions-Apparaten

für wissenschaftliche Zwecke und für Vorträge. Praktische Einrichtungen für Petroleum, Gasglühlicht, Acetylengas, Kalklicht, Aetherlicht, elektr. Bogenlicht

Katalog reich illustriert, 150 S. stark, gratis. Kosten-Anschläge und Rat bereitwilligst.

Louis Müller-Unkel

Braunschweig, Rebenstr. 13.

Glastechnische Werkstätte.

Gegründet 1888. Specialitäten:

Vacuumelektroscope nach H. Pflaum.

Lichtelektrische Apparate — Tesla-Apparate — Transformatoren nach Elster u. Geitel. Geissler'sche — Crookes'sche — Röntgenröhren. Spectralröhren. Glaspräcisionsinstrumente.

Carl Zeiss, Optische Werkstätte, Jena.

Berlin NW., Dorotheenstr. 29, II.

London W., 29 Margaret Street, Regent Street.

Spektrometer und Refractometer für feste und flüssige Körper

(14 verschiedene Modelle) für physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungen, für Lehr- und Uebungszwecke, für die Zwecke der praktischen Optik, für krystallographisch-mineralogische Untersuchungen und für chemisch-technische Zwecke.

Prismen jeder Art und optisch-physikalische Präparate. Spektroskope.

(Hand- und Taschenspektroskope, Vergleichsspektroskope für die gleichseitige Beobachtung von zwei bez. drei Spektren.)

Winkel- und Längenmessapparate.

(Goniometer, Dickenmesser, Comparatoren, Sphärometer, Focometer.)

Interferenzapparate.

(Dilatometer, Interferenzmessapparat, Interferenztischchen etc.)

Interferenzrefractometer und Schlierenapparate.

Stereoskopischer Entfernungsmesser

und verschiedene zu Demonstrationszwecken dienende Instrumente.

Ausführung von Neuconstructionen optischer Apparate nach speziellem Auftrag.

Beschreibung der einzelnen Apparate und Preislisten werden auf Wunsch gratis und franco zur Verfügung gestellt.

Ausserdem stehen Interessenten gratis und franco zur Verfügung unsere Kataloge über:

Mikroskope und mikroskopische Hilfsapparate,
Apparate für Mikrophotographie und Projection,
Mikroprojectionsapparate für durchfallendes und auffallendes Licht;
Photographische Objective und optisch-photographische Hilfsapparate,
Zeiss-Feldstecher und Relief-Fernrohre,
Neue binoculare und monoculare Stand-(Aussichts-)Fernrohre,
Astronomische Objective und Instrumente.

Dr. Rud. Franke & Co.

Ges. m. b. H.

Fabrik elektrischer Messinstrumente

HANNOVER.

Präcisions-Zeiger-Instrumente

für

Strom- und Spannungsmessungen.

Spiegelgalvanometer.

Widerstände für Messzwecke.

Kompensatoren.

Kurvenindikatoren.

Keiser & Schmidt

Berlin N., Johannisstr. 20.

Ampèremeter und Voltmeter

nach Deprez-d'Arsonval, D. R.-P.

Funkeninduktoren, Condensatoren, Spiegelgalvanometer.

Thermo-Element

nach Angabe des Herrn Prof. Dr. Rubens.

Pyrometer

zum Messen von Temperaturen bis 1600° Celsius.

Galvanometer

zu Linde'schen Kältemessungen.

= Preisverzeichnisse kostenfrei. =

E. LEITZ,

Optische Werkstätte,

Wetzlar.

Zweiggeschäfte: Berlin NW., Luisenstr. 45.
New York 411 W., 59th Str. Chicago 32—38, Clark Str.

Neuestes Modell 1902.

Mikroskope,

Mikrotome, Mikrophotogr. und Projections-Apparate,
Photographische Objective.

Preislisten kostenfrei.

J. Robert Voss,
Mechaniker,
Berlin N.O. 18, Pallisadenstr. 20.

Specialität:
Influenz-Elektrisir-Maschinen
aller Systeme
(auch die dazu gehörigen Nebenapparate)
und
Metall-Spiral-Hygrometer
in allen Ausführungen.

Physikalische Apparate.

Original-Konstruktionen.
Röntgen-Apparate.
Modelle jeder Art.

Neue Preisliste, über 4000 Nummern und 1600 Abbildungen enthaltend, soeben erschienen.

Ferdinand Ernecke,
Hoflieferant Seiner Majestät des Kaisers.
Königgrätzerstr. 112, **Berlin S.W.**, Königgrätzerstr. 112.
— Begründet 1839. —

Dr. Schleussner's Trockenplatten

erfreuen sich auch in wissenschaftlichen Kreisen wegen ihrer hohen **Empfindlichkeit** und **Gleichmässigkeit** einer allgemeinen Beliebtheit.

Spezialitäten: Momentplatten für Astronomische und Röntgenaufnahmen, für Aufnahmen fliegender Geschosse, Microphotographie und Spectralphotographie. — Orthochromatische Platten, Abziehplatten für Lichtdruck, Celluloidfolien. — Rollfilms für Tageslichtcameras.

Trockenplattenfabrik a. Actien
vormals **Dr. C. Schleussner** in **Frankfurt a. M.**

Doppelwandige Gefässe nach Dewar zu den Versuchen flüssiger Luft.

Anfertigung chemischer und physikalischer Glasinstrumente. Röntgenröhren, Normal-Thermometer, geaichte Messgeräthe, Quecksilber-Luftpumpen, Marconiröhren etc.

Reinhold Burger, Berlin N., Chausseestr. 2E.
Fernsprecher-Amt III, 6538.

Verlag von Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

Ein treffliches Buch ist die

Anleitung zum Glasblasen

von Prof. Dr. **H. Ebert.**

2. Auflage. 1897. M. 2.—

Bestes galv. Element

für physik.-chemische Laboratorien.
ff. Referenzen.
Broschüre gratis.
Umbreit & Matthes,
Leipzig-Pl. II.

A. Eberhard vorm. R. Nippe,

Berlin NW.,
Platz vor dem neuen Thor 1a.

St. Petersburg,
Demidow Pereulok 2.

Chemische und physikalische Apparate und Gebrauchsgegenstände.

Glas-Präcisions-Instrumente und volumetrische Messapparate.
Feinste Thermometer von —200 bis +550 Grad.
Quecksilber-Luftpumpen neuester Construction.
Vacuum-Röhren
nach *Braun, Crookes, Geissler, Hittorff, Puluj, Röntgen* etc.
Spectral-Röhren.
Mikroskope, Photometer,
Projectionsapparate, Spectralapparate aller Werkstätten
zu Originalpreisen.
Physikalisch-analytische Waagen und Gewichte aller Systeme.
Complete Einrichtung von Laboratorien u. Vorlesungsräumen.
Sachgemässe Kostenanschläge. Aeusserst billige Preise.
Grosse illustrirte Preislisten kostenlos.

Die neuen Gase

Neon, — Krypton, — Xenon.

Vakuumröhren mit Neon, Krypton oder Xenon . . . . . £ s. d. 1 5 –
„ „ „ „ „ mit Quarz-Enden . . . 3 3 –
Vakuumröhren mit Helium oder Argon . . . . . 1 1 –
„ „ „ „ „ mit Quarz-Enden . . . 2 2 –
Röhrensätze der fünf Gase Argon, Helium, Neon, Krypton, und Xenon in Saffianlederkasten . . . . . „ 10 10 –
Röhrensätze, jede Röhre mit Quarz-Enden . . . . . „ 17 10 –

Die Gase in diesen Röhren sind garantiert rein.

Adam Hilger, 75a Camden Road, London N.W.

Elektrische Scalenbeleuchtungs-Lampen,

eingeführt in den meisten Laboratorien,

empfiehlt: **Bayerische Glühlampen-Fabrik, G. m. b. H., München 12.**

!! Selen- Zellen und -Apparate !!

für

Telephonie ohne Draht

CLAUSEN & v. BRONK, Berlin N 4, Chausseestrasse 3.

Man verlange gratis und franco illustr. Preisliste.

Photometer

Spectral-Apparate

Projektions-Apparate

Glas-Photogramme

Optisches Institut von **A. Krüss**

Inh.: Dr. Hugo Krüss HAMBURG.

Deutsche Monatsschrift

für das gesamte Leben der Gegenwart.

Herausgegeben von **Julius Lohmeyer.** 2. Jahrgang 1902/1903.
Verlag von Alexander Duncker, Berlin W. 35.

Nationale Hochwarte

für die edelsten Güter unseres Volkes, für die uns dauernd umgebenden Gefahren, für die Macht- und Weltstellung des Deutschen Reiches.

Ein Mitarbeiterkreis, wie er kaum je vorher eine Zeitschrift umgeben hat. Seltene Vielseitigkeit und Gediegenheit der Darbietungen. Vornehme Haltung und warmherzige nationale Gesinnung. Pflege deutschen Geistes- und Gemütslebens.

Inhalt des Oktoberheftes.

Georg Freiherr von Ompteda: „Frieden", Novelle.
Emil Prinz von Schönaich-Carolath: Meerfahrt.
Gustav Schmoller: Entstehung, Wesen und Bedeutung der neueren Armenpflege.
Wilhelm von Kardorff: Persönliche Erinnerungen an den Feldmarschall Grafen von Moltke.
Rudolf Eucken: Das Bildungsstreben des deutschen Lehrerstandes und seine nationale Bedeutung.
Julius Lohmeyer: Tage voller Glanz und Stille.
Peter Rosegger: Die Familie ohne Autorität.
Otto von Leixner: Erlebte Wahrheiten.
Georg Wislicenus: Unser Kaiser und die Flotte.
Adolf Bartels: Der Sieg Hebbels.
H. St. Chamberlain: Kantbiographieen.
Georg Kaufmann: Der Ultramontanismus und das Deutsche Reich.
Adolf Stern: Wilhelm Hertz.
Wilhelm Hertz: Wanderers Herbstlied.
Cato: Wiener Brief.
Heinrich Seidel: Im Vorort.
Wolfgang Golther: Erwin Rohde.
Was uns not ist: **Moritz Schanz:** Die sogenannte Kolonialmüdigkeit.
—n: **W. von Oechelhäuser:** Neue Rechte — Neue Pflichten.
Theodor Schiemann: Monatsschau über auswärtige Politik.
Wilhelm von Massow: Monatsschau über innere deutsche Politik.
Reinhold Fuchs: Auf einem deutschen Berge.
Paul Dehn: Weltwirtschaftliche Umschau.
Paul Dehn: Deutschtum im Auslande.
Johannes Trojan: Im Herbstwald.
Carl Busse: Litterarische Monatsberichte.
Bücherschau von **Fritz Lienhard, Osk. Weissenfels, Leop. Schmidt.**

Vierteljährlich 2 Hefte à 160 Seiten M. 5 (nach dem Ausland M. 6,25).

Bestellungen und Probehefte vermittelt jede Buchhandlung.

Rudolf Loës,

Leipzig-Reudnitz.
Breitkopfstrasse 7.

liefert

Hochätzungen (Buchdruckklischés)

in Zink und Kupfer — Halbton und Strich
für ein- oder mehrfarbig bei höchster Vollendung.

Kunstdruckerei.

Ateliers für Zeichnung, Lithographie und Kartographie.

LOUIS WILLE

Am Gewandhaus **Leipzig** Am Reichsgericht
Uhren- und Chronometermacher
Präcisionsregleur.
Stündig 800 Uhren aller existirenden Arten auf Lager.
Werkstatt für Neuarbeiten und Reparaturen.
Chronographen — antimagnet. Uhren.
Höchste Auszeichnungen nur eigener Arbeiten.
Goldene Medaille,
in- und ausländische Patente, Ehrendiplome.
21 amtliche Meisterprüfungszeugnisse I. Kl.

Platin-, Gold-, Silber-Abfälle

kauft zu höchsten Preisen
M. Broh,
Edelmetallschmelzer,
Berlin SO., Wrangelstrasse 4.
Bei Einsendung erfolgt Kasse postwendend franco!

Max Stuhl, Berlin.

Glastechnische Werkstätte,
jetzt
130 Friedrichstrasse 130
(früher Philippstr. 22).

Julius Peters, Berlin NW. 21, Thurmstr. 4.

Polarisations-Apparate
in allen Konstruktionen für wissenschaftl. u. technischen Bedarf.

Neu! *Neu!*

Calorimeter
nach Berthelot-Mahler,
verbessert nach Dr. Kroeker
(gesetzlich geschützt).

Arthur Pfeiffer, Wetzlar.

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und -Optik.
Gegründet 1869.

Geryk-Luftpumpen.

Kein Glas! Kein Quecksilber!
Unverwüstlich!
1/5000 mm Vacuum.

Vacuum-Stative,
Vacuum-Hähne, Vieleweg-Hähne D.R.G.M.,
Hand-Gasgebläsebrenner D.R.G.M. etc. etc.
Preislisten kostenlos.

E. DUCRETET

PARIS — 75, rue Claude-Bernard — PARIS.

Grands-Prix Expositions Universelles | Paris 1889 — Anvers 1894 Bruxelles 1897 — Paris 1900

Cabinets de physique complets.

Appareils de Mesures électriques.
Télégraphie sans fil Popoff-Ducretet adoptée pour les grandes distances. **Téléphone haut-parleur R. Gaillard**, type 1902, R. G. et R. D. Matériels complets Rayons X Röntgen, et courants de haute fréquence.
Photothéodolites de M. le Colonel Laussedat.
Fils primaire du Dr. A. Vincent.

Verlag von ***Johann Ambrosius Barth*** *in Leipzig.*

Die Begriffe und Theorien der modernen Physik

von **J. B. Stallo.**

Nach der 3. Auflage des englischen Originals übersetzt und herausgegeben von Dr. **Hans Kleinpeter.**

Mit einem Vorwort von **Ernst Mach.** — Mit einem Portrait des Verfassers.

8°. XX. 332 Seiten. 1901. Preis broch. ℳ 7.—; geb. ℳ 8.50.

Monatsschrift für höhere Schulen. Wie Hume den Kausalbegriff und d'Alembert den Kraftbegriff einer kritischen Prüfung unterzog, so strebt der Verfasser der vorliegenden Schrift den Atombegriff unter die ungleich tiefere Lupe der Philosophie. Vom Standpunkt des reinen Empirismus und Phänomenalismus aus, den auch Mach in seinen „Principien der Wärmelehre" vertritt, sucht Stallo aus den Grundbegriffen der Physik alle metaphysischen Elemente zu eliminieren, verwirft den Atomismus und Mechanismus als Weltanschauung und objektive Grundlage der Physik und lässt ihn nur als ein Hilfsmittel der physikalischen Forschung und der Darstellung, als eine logische Fiktion gelten. Mit gründlichem historischen Wissen ausgerüstet und mit scharfem philosophischen Blick begabt, weist er die Mängel des atomistischen Weltbildes freimütig und mit vielseitig zwingender Klarheit klarzulegen. Gerade die Klarheit und Folgerichtigkeit, mit der diese Aufgabe gestellt und durchgeführt ist, haben dem Werke des leider schon vorausgegangenen Deutsch-Amerikaners in seinem Adoptiv-Vaterlande den grossen Erfolg verschafft, der ihm auch in seiner wirklichen Heimat in Deutschland gewiss nicht fehlen wird.

PARIS 1900
GRAND PRIX
Illustrirte Preislisten gratis.

Präcisions-Reisszeuge
Astronomische Uhren,
Compensationspendel.
Clemens Riefler
Fabrik mathemat. Instrumente
Nesselwang u. München.
Gegründet 1847.

Physikalisch-mechanisches Institut
von Prof. Dr. M. Th. Edelmann in München.
Präcisions-Messapparate im Bereiche von Elektrizität, Erdmagnetismus, Elektrotechnik etc.
(Preisverzeichniss, reich illustrirt, gratis.)

Otto Wolff, Werkstatt für elektrische Messinstrumente.
Berlin W., Carlsbad 15.

Specialität seit 1890:
Präcisions-Widerstände a. Manganin
nach der Methode
der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.
(Vergl. Zeitschrift für Instrumentenkunde
Jul. 1889, Januar 1890, Nov.-Dezember 1894.)
Normal-Widerstände von 0,0001—10000 Ohm. — Abzweig-Widerstände von 1—0,0001 Ohm mit Petroleum- oder Luftkühlung, für Stromstärken bis 5000 Amp. — Thomsonsche, Wheatstone'sche Brücken, Thomson'sche Doppelbrücken für alle Messbereiche, mit Schleif- oder Kurbelschaltung, in jeder gewünschten Ausführung. — Kompensations-Apparate für genaue Spannungsmessung in 5 Modellen. — Normal-Ohmeter, beglaubigt von der Physik.-Techn. Reichsanstalt. — Sämtliche Widerstände mit Wasser als Präcisionswiderstände beglaubigt. — Verkaufslager von Manganin-Draht und -Blech von der Isabellenhütte in Dillenburg.
— *Illustrierte Preisliste.* —

Günther & Tegetmeyer.
Werkstatt für Präcisions-Mechanik
Braunschweig.
Wasserstrahl-Duplicatoren, Actinometer, Quadrantenelectrometer, Electroscope mit Natriumtrocknung (D.R.G.M.), Apparate zur Messung der Electricitätszerstreuung in der Luft, etc. nach Elster und Geitel.
Registrir-Electroscope nach Birkeland (konstruirt für den Gebrauch bei der norwegischen Nordlicht-Expedition 1899).
Photothеodolite für meteorologische Zwecke nach Koppe.
Ablesefernrohre.

SIEMENS & HALSKE A.-G.

Berliner Werk

rlin SW., Markgrafenstrasse 94.

elgalvanometer
Deprez-d'Arsonval.

Panzergalvanometer
nach Du Bois-Rubens.

lstromfreie Spiegel-Elektrodynamometer.

pparate für magnetische Untersuchungen.

ions-Messinstrumente für Gleichstrom und Wechselstrom.

Elektrothermometer
für hohe und niedrige Temperaturen,
sowie
andere technische und wissenschaftliche elektrische Messapparate für die verschiedensten Zwecke.

Alt, Eberhardt & Jäger,

Ilmenau (Thüringen).

Eigene Hohlglashütte, Lampenbläserei, Glasschleiferei, Holzwaarenfabrik, Mechan. Werkstatt, Schriftmalerei u. Emaillir-Anstalt.

Glas-Apparate,
Instrumente und Utensilien
in bekannter **bester** Ausführung
für alle Gebiete der Chemie, Elektrochemie, Physik, Wissenschaft und Technik.

Chemische Thermometer
für niedrigste und höchste Temperaturen.

Normal-Aräometer
für alle speciellen Flüssigkeiten in **feinster Herstellung.**

Geaichte chemische Messgeräthe (K. K. N. Aichamts-Competenz)

Glasröhren und Stäbe
in den verschiedensten Formen für alle Zwecke.

Einrichtungen von Laboratorien
für höhere Lehranstalten, Universitäten, Schulen, Fabrik-laboratorien des chemischen Gewerbebetriebes.

Fügones chemisches Laboratorium.
Specialitäten auf Wunsch.

Fabrik-Ⓖ Marke.

Emil Gundelach, Gehlberg i. Thüringen.

Glashütte mit Regenerativ-Gasofen. ❀ **Glasbläserei** mit eigener Gasanstalt.

Schleiferei. Tischlerei. Dampfbetrieb.

Röhren, Kolben, Bechergläser, Kochflaschen etc. aus Glas von hohem Widerstand gegen chemische Agentien und gegen Temperaturwechsel.

Sämmtliche Glasapparate und Instrumente für wissenschaftlichen und technischen Gebrauch.

Doppelwandige Flaschen nach **Dewar** für flüssige Luft, versilbert und unversilbert.

Elektrische Vacuumröhren nach *Geissler, Crookes, Hittorf, Tesla, Moore etc.*

speciell:

Röntgenröhren von hervorragender Qualität.

(Röntgenröhren für Wehnelt-Unterbrecher, D.R.P. No. 101440, Röntgenröhren mit Regenerirvorrichtung, D.R.P. No. 103100)

Bis jetzt wurden über 30000 Stück Röntgenröhren geliefert.

Die Firma besteht seit 1852.

Neuer Widerstand oder Brücke mit 100 o. 1000-Teilung.
D. R.-Patent a.

Elektrizitätsgesellschaft

Gebr. Ruhstrat,

Göttingen.

Schlitten-, Schiefer- und Porzellanwiderstände von 15 ℳ an.

Schalttafeln
auf Schiefer oder Marmor
für physikalische, medizinische und technische Zwecke.

Dynamo-Maschinen, Elektromotoren,
sowie
Messinstrumente jeder Art.

Anfertigung elektrischer Apparate nach Zeichnung oder näherer Angabe.

Hauptkatalog gratis.

A. HAAK,

= Jena. =

Glastechnische ❀ ❀ ❀ ❀ ❀ Werkstätten.

Thermometer
für Wissenschaft und Technik,
von —200 bis +575°.

Barometer
mit constantem Nullpunkt,
eigene Construction.

Elektrische Apparate und Röhren
nach Geissler, Crookes, Hittorff, Röntgen, Puluj, Hertz, Lenard.

Volumetrische Messinstrumente.

Illustrirte Preislisten zu Diensten.

RICHARD MÜLLER-URI, Braunschweig,

neben der Techn. Hochschule.

Neueste glastechnische Constructionen. Quecksilber-Regenlampen. Quecksilberlicht-Röhren. Lichtelektrische Apparate. Thermometer für flüssige Luft. Elektroskope. Braun'sche Röhren. Stroudemonstrationsapparat D. R. G. M. Wärmeleitungsapparat D. R. G. M. Original-Vacuumscala etc. etc.

Drehbänke

Specialität

Präcisions-Zangen-Drehbänke

und

kleinere Mechanikerbänke für Laboratoriengebrauch

WILHELM EISENFÜHR, Berlin S. 14.

Telephon IV 1740. ; Lieferant verschiedener Universitäten. ; Firma gegr. 1864.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

DIE

ELEKTRIZITÄT IN GASEN.

Von

Dr. Johannes Stark,

Privatdocent der Physik an der Universität Göttingen.

8°. XXVIII, 509 Seiten. Mit 144 Abbildungen.

broch. ℳ 12.—, geb. ℳ 13.—.

Bei der ungeheuer raschen Entwicklung der Lehre von der Elektrizität in Gasen war es bis jetzt für jeden eine äusserst schwierige Aufgabe, sich mit der Fülle der sich häufig widersprechenden Arbeiten bekannt zu machen; es ist daher das Erscheinen des vorliegenden Buches in vollem Maasse erwünscht. Der Verf. geht von der Ionentheorie aus und versucht deduktiv aus derselben alle Einzelheiten darzustellen . . . Es ist dem Verf. als erstem gelungen, die ganze so sehr verwickelte Menge der experimentellen Einzelheiten als ein homogenes, übersichtliches Ganzes darzustellen. Mit besonderer Anerkennung muss aber hervorgehoben werden, dass das Buch, welches bereits im Frühjahr 1902 erschienen ist, die ganze einschlägige Litteratur bis zum Beginn dieses Jahres in der denkbar grössten Vollkommenheit umfasst. *W. S.*

Das Buch ist geschrieben für den Physiker, Mathematiker, Chemiker, Ingenieur und den weiterstrebenden Studierenden der Naturwissenschaften.

Special-Fabrik

elektrischer Messapparate

GANS & GOLDSCHMIDT

BERLIN N 24.

Fabrikation aller in der elektrischen Messtechnik vorkommenden Instrumente u. Apparate.

F. Sartorius, Göttingen.

Mechanische Werkstätten zu Göttingen und Rauschenwasser.

Waagen und Gewichte

für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

Specialität:

Analysenwaagen

nur eigener bewährtester Construction.

Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Waagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.

Sartorius' neuer Wärmekasten

zum Brüten von Bacillen und zum Einbetten mikroskopischer Präparate in Paraffin für beliebiges Heizmaterial, unabhängig von Gasleitung, mit vielfach prämiirter Wärmeregulirung.

Patentirt in Deutschland, England, Belgien, Oesterreich-Ungarn etc.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiirt, zuletzt Weltausstellung Brüssel, Diplôme d'honneur und Preis 500 Frs., für beste Construction in Feinwagen.

Kataloge in 3 Sprachen gratis und franco.

Vertreter in allen Ländern.

Lambrecht's Normal-Quecksilber-Barometer

hat eine Anzahl wesentlicher Unterscheidungsmerkmale anderen derartigen Instrumenten gegenüber, die es zu einem

Normal-Instrument

machen, welches jeder Besitzer selbst auf seine Genauigkeit prüfen kann. Ausser diesem gibt es kein bis auf $^1/_{100}$ mm genau zeigendes Barometer, welches

in völlig gebrauchsfähigem Zustande

per Post, Bahn und Schiff unter Garantie der guten Ankunft zu versenden ist.

Lambrecht's neuester Taupunktzeiger.

Modell 1902.

Zum direkten Ablesen der absoluten Feuchtigkeit. Denkbar einfachste Konstruktion. Ein Präzisions-Instrument ersten Ranges zur Voraussbestimmung von Nachtfrost, Gewitter und Hagelwetter.

Wilh. Lambrecht

Gegründet 1859.

Göttingen (Georgia Augusta).

Inhaber des Ordens für Kunst und Wissenschaft, der grossen goldenen und verschiedener anderer Staatsmedaillen.

Erstklassige Gutachten von europäischen Autoritäten zu Diensten.

Vertreter an allen grösseren Plätzen des In- und Auslandes.

Für die Schweiz, Italien und die österreich. Alpenländer: C. A. Ulbrich & Co. in Zürich.

Interessenten erhalten bei Berufung auf diese Anzeige illustrierte Preislisten etc. gratis.

Max Kohl, Chemnitz i. S.

Werkstätte für Präzisionsmechanik,

fertigt als Spezialität:

Funkeninduktoren für Gleichstrom mit veränderlicher Selbstinduktion für jede Spannung bis 250 Volt durch Induktionskommutator nach Kohl; für **Wehnelt-Unterbrecher** mit **einem** oder **mehreren Kontaktstiften; gleichgut** geeignet für **Anwendung weicher, mittelweicher** oder **harter** Röntgenröhren; für **ganz langsame** und **allerschnellste** Unterbrechungen verwendbar; die Einrichtung ermöglicht grösste **Schonung** der Röntgenröhren bei sehr geringem Stromverbrauch und liefert **grossartige Durchleuchtungen.** Bei Anwendung der **Schaltung** für **mittelweiche Röhren** kann **jeder rotierende Unterbrecher** in **voller Leistung** betrieben werden.

Neu! Neu! Neu!

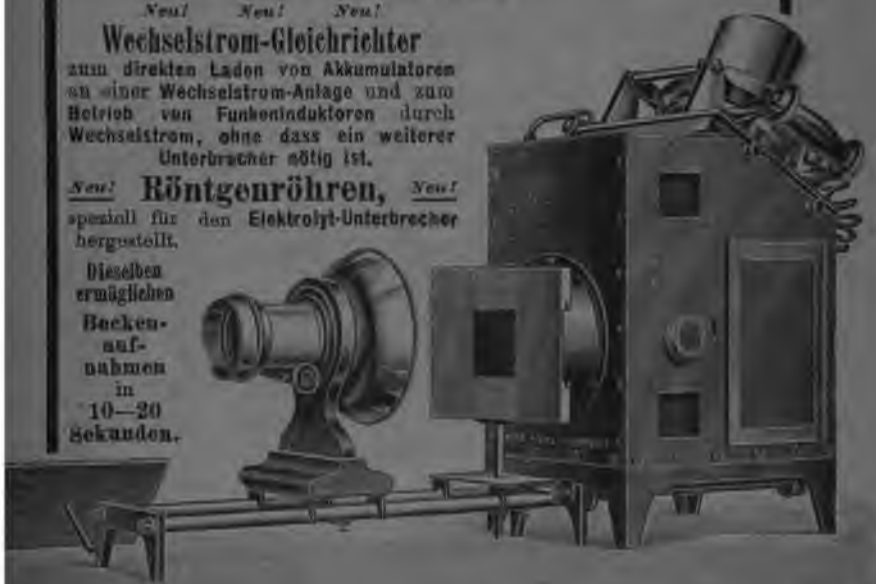
Wechselstrom-Gleichrichter

zum direkten Laden von Akkumulatoren an einer Wechselstrom-Anlage und zum Betrieb von Funkeninduktoren durch Wechselstrom, ohne dass ein weiterer Unterbrecher nötig ist.

Neu! **Röntgenröhren,** *Neu!*

speziell für den **Elektrolyt-Unterbrecher** hergestellt.

Dieselben ermöglichen Bilder-aufnahmen in 10—20 Sekunden.



Projektionsapparate für Bogenlicht, Gleich- oder Wechselstrom, Kalklicht, Acetylen- oder Zirkonbeleuchtung, mit angesetzter optischer Bank.

Durch Aufsetzen einzelner Ansätze ist es möglich, die Projektions-Apparate für alle Polarisations-, Doppelbrechungs-, Interferenz- und Lichtbrechungsversuche zu verwenden!

Fabrikation physikalischer Instrumente, Apparate nach Tesla, Hertz, Marconi.

Vollständige Einrichtungen von physikalischen u. chem. Auditorien in gediegener, zweckmässiger Ausführung.

Rotierende Vacuumpumpe, Kraftbedarf ca. 1/8 Pf., ohne Ventile, braucht keine Wartung, evakuiert in ca. 15 bis 30 Sec. einen Rezipienten von 5 l Inhalt auf 2 mm Hg. Druck, speziell für physikalische u. namentlich chemische Arbeiten geeignet; werden mit Azetylenschutz, Kontakt, oder in Verbindung mit Elektromotoren geliefert; auch vorzüglich als Gebläse verwendbar.

Spezial-Listen auf Wunsch.

Apparat
zur Wiedervereinigung der Spektralfarben und zur Zerlegung des weissen Lichtes in Complementärfarben

von

E. Leybold's Nachfolger,

Köln a. Rh.

Zu den Versuchen wird die Glasplatte mit Ablenkungsprisma zunächst entfernt und werden die in gewohnter Weise erzeugten Spektralfarben durch die Cylinderlinse vereinigt; es entsteht auf dem Schirme ein weißes Bild der Öffnung des Prismas. Bringt man darauf das Ablenkungsprisma an diejenige Stelle, an welcher sich das scharfe Bild des Spaltes oder vielmehr das scharfe Spektrum befindet und welche durch ein vorgehaltenes Blatt Papier leicht gefunden werden kann, so werden diejenigen Strahlengattungen, welche auf das Ablenkungsprisma fallen, abgelenkt; die anderen gehen ungehindert durch und geben auf dem Schirme die Mischfarbe dieser Strahlen. Man erhält so auf dem Schirme zwei gleich große Rechtecke, welche complementär gefärbt sind. Dreht man an einem der beiden seitlich angebrachten Schraubenköpfe, so fallen andere Strahlen auf das Ablenkungsprisma und man kann so nach und nach jede Farbe aus dem Spektrum herausgreifen und erhält jedesmal die entsprechende Complementärfarbe

Preis M. 85.—.

Alleinige Inseratenannahme durch: **Max Gelsdorf, Leipzig-Gohlis, Bühnestr. 3**

Mit zwei Beilagen
von **Siemens & Halske**, Berlin, **Ferd. Dümmler**, Berlin

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

902. № 13.

Stanford JAN 6 1903

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 9. HEFT 5.

DER GANZEN REIHE 314. BANDES 5. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT ZWEI TAFELN.

LEIPZIG, 1902.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Bestellungen auf die „Annalen" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 38 M.

(Abgegeben am 11. Dezember 1902.)

Ergänzungsheft, besonders berechnet mit Mk. 4.80.

Inhalt.

Seite

1. G. Quincke. Die Oberflächenspannung an der Grenze wässeriger Colloidlösungen von verschiedener Concentration. (Fortsetzung von pag. 793.) 969
2. H. v. Steinwehr. Ueber den angeblichen Umwandlungspunkt des Cadmiumsulfat-Hydrats $CdSO_4$, $^8/_3H_2O$ 1046
3. Rudolf Schenck. Ueber die Natur der flüssigen Krystalle 1059
4. Emil Buse. Bemerkungen über Gasentladungen an elektrolytischen Glühkörpern im Vacuum, sowie Beobachtungen über Kathodenstrahlemission von Metalloid- und Elektrolytkathoden 1061
5. D. A. Goldhammer. Ueber die Theorie des Flüssigkeitsunterbrechers 1070
6. Hj. Taliqvist. Ueber die oscillatorische Entladung eines Condensators bei grösserem Werte des Widerstandes des Stromkreises 1083
7. L. Graetz. Ueber eigentümliche Strahlungserscheinungen . 1100
8. F. A. Schulze. Die Schwingungsdauer und Dämpfung asymmetrischer Schwingungen 1111
9. Clemens Schaefer. Ueber die Elasticitätszahlen einiger Stoffe mit niedrigem Schmelzpunkt 1124
10. G. Bakker. Die innere Verdampfungswärme einer Flüssigkeit 1129
11. K. v. Wesendonck. Ueber die Ungleichung von Clausius und die sogenannten dauernden Aenderungen 1135
12. A. Korn und K. Stoeckl. Studien zur Theorie der Lichterscheinungen 1138
13. K. T. Fischer und H. Alt. Siedepunkt, Gefrierpunkt und Dampfspannung des reinen Stickstoffs bei niedrigen Drucken 1149
14. Alf Sinding-Larsen. Schichtbildung in Lösungen. Pseudomolecülverbindungen 1166
15. Fr. Klingelfuss. Untersuchungen an Inductorien an Hand der Funkenentladungen bis zu 100 cm Funkenlänge in Luft von Atmosphärendruck 1198
16. A. Wüllner und Max Wien. Ueber die Elektrostriction des Glases 1217
17. Leo Grunmach. Neue, nach der Capillarwellenmethode ausgeführte Bestimmungen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten 1261
18. E. Warburg. Ueber spontane Desozonisirung 1295
19. W. Feussner. Ueber Stromverzweigung in netzförmigen Leitern 1304
20. Hans Lehmann. Photographie des ultravioletten Eisenspectrums 1330
21. F. Braun. Entgegnung auf die Bemerkung des Hrn. Slaby 1334

1902. № 13.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 9.

1.

Die Oberflächenspannung an der Grenze wässeriger Colloidlösungen von verschiedener Concentration

von G. Quincke.[1])

(Fortsetzung von p. 793.)

A. Anorganische Colloide.

Eisenoxydhydrat, Eisenoxychlorid, Arseniktrisulfid, Schwefel.

§ 73. *Wässerige Lösung von colloidalem Eisenoxydhydrat.* Die Lösung war vor zehn Jahren mit dem Kühne'schen Dialysator aus einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid erhalten, in welcher frisch gefälltes Eisenoxydhydrat aufgelöst worden war. Trotz längerer Dialyse enthielt die Lösung noch Eisenchlorid.

Eine Lösung vom specifischen Gewicht 1,25 schied nach längerem Stehen kugelförmige Flocken von 2—10 mm Durchmesser ab, die unter dem Mikroskop viele kleine Kugeln und Schaumwände erkennen liessen und sich bei Zusatz von Wasser wieder lösten.

Später benutzte ich das Ferrum oxydatum dialysatum liquidum des Handels in einer 5proc. Lösung vom specifischen Gewicht 1,050.

Mit Sonnenlicht oder elektrischem Licht in der § 64 beschriebenen Weise untersucht, erscheint 1proc. $Fe(HO)_3$-Lösung milchig oder trübe. Das von den suspendirten Teilchen normal zum einfallenden Strahlenbündel reflectirte Licht ist linear polarisirt, als ob es von einer durchsichtigen Fläche unter

1) G. Quincke, Fortsetzung von Ann. d. Phys. 7. p. 51—96, 681—682, 701—744. 1902; 9. p. 1—43, 793—886. 1902.

einem Polarisationswinkel von 45° reflectirt worden wäre, ähnlich wie bei anderen colloidalen Lösungen.

Colloidales Eisenoxydhydrat in einem Uhrglas eingetrocknet.

Lässt man 5 proc. $Fe(HO)_3$-Lösung in einem grossen Uhrglas langsam an der Luft eintrocknen, so erstarrt dieselbe zu einer steifen Gallerte, deren Oberfläche wie ein Japanischer Spiegel wirkt, und im reflectirten Sonnenlicht die im Innern der Gallerte abgeschiedenen Lamellen colloidreicher ölartiger Lösung *A* erkennen lässt mit den charakteristischen Formen conischer Röhren parallel oder normal zum Rande der Gallerte, mit Anschwellungen und Einschnürungen, wie ich es oben § 65 bei Gallerte von Kieselsäure beschrieben habe. Da bei weiterem Eintrocknen die Schaumwände aus colloidreicher Lösung *A* sich anders zusammenziehen, als die Grundmasse von colloidarmer Flüssigkeit *B*, so entstehen an den Stellen der Schaumwände Risse. Diese Risse laufen am Rande der Gallerte in nahezu gleichen Abständen normal und parallel zum Rande, in der Mitte an den dickeren Stellen unregelmässiger und teilen die eintrocknende Gallertmasse in einzelne Abteilungen, Streifen oder Brocken. Die radialen Risse sind in der peripheren Zone der Gallerte am zahlreichsten, daran schliessen sich Zonen mit weniger radialen Rissen oder Sprüngen. Auf vier radiale Risse am Umfang kommen zwei radiale Risse in der zweiten, und ein radialer Riss in der darauffolgenden Zone. Die Risse schneiden sich in diesen Zonen unter Winkeln von 90°. Die ölartigen Lamellen im Innern der colloidalen Lösung haben sich also bei ihrer Entstehung an schon erstarrte Lamellen angesetzt. In der Mitte an den dickeren Stellen der Gallerte liegen die Lamellen und Risse unregelmässig und schneiden sich unter Winkeln von 90, 120, 45° u. a. Die hier ausgeschiedenen Lamellen von colloidreicher Flüssigkeit *A* waren also nicht gleichwertig und hatten verschiedene Oberflächenspannung an der Grenze mit der umgebenden colloidärmeren Flüssigkeit *B*. Die Risse verbreitern sich in dem Maasse, wie das Eintrocknen fortschreitet und teilen die Gallertmasse am Rande in radiale Streifen von 0,5—1 mm Breite; in der Mitte in Brocken von 4 mm Durchmesser. Die Streifen

in der Nähe des Randes sind mit gelber oder oranger Farbe durchsichtig, die Brocken in der Mitte undurchsichtig.

Die durchsichtigen Streifen zeigen an den Rändern parallel zum Radius negative Doppelbrechung, in der Mitte zwischen den radialen Rändern positive Doppelbrechung mit optischer Axe normal zum Radius wie die Kieselsäurelamelle (Fig. 102, *d*, § 73). Mit einem Babinet'schen Compensator am Ocular des Polarisationsmikroskopes, dessen Interferenzstreifen normal zum Radius der Gallertmasse lagen, erschienen die (in Fig. 103, *a* punktirt gezeichneten) Interferenzstreifen verschoben, am Rande und in der Mitte des Brockens in entgegengesetzter Richtung. Der Gangunterschied δ der ordinären und extraordinären Lichtwellen nahm mit der Dicke der Brocken zu und betrug

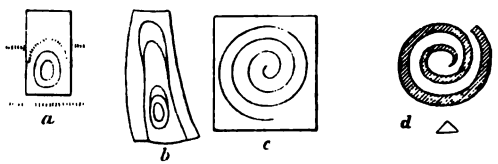


Fig. 103.

etwa 10 mm vom Rande der Gallerte im Maximum am radialen Rande der Brocken $-0{,}5$ bis $-0{,}1\,\lambda$, in der Mitte der Brocken $+0{,}1\,\lambda$.

In den einzelnen Brocken waren concentrische Ringe oder Schlieren zu erkennen (Fig. 103, *b*) analog den Kernen der Kieselsäurebrocken (Fig. 99, § 70). An Stelle dieser Kerne entstanden beim weiteren Eintrocknen in den dickeren Brocken feine spiralförmige Sprünge mit 4 bis 5 Windungen (Fig. 103, *c*) von 2—4 mm Durchmesser, entsprechend den kreisförmigen Rissen (Fig. 95, *b*) oder Spiralen der Kieselsäurebrocken, welche oben schmäler, wie unten waren (Fig. 103, *d*, § 65; Fig. 99, § 70). Aehnliche Brocken mit spiralförmigen Rissen zeigt Eiweiss beim Eintrocknen in einem Uhrglas, wie ich weiter unten näher erörtern werde. Die getrockneten Brocken von $Fe(HO)_3$ lösen sich freiwillig vom Uhrglas ab, während an der Stelle der spiralförmigen Sprünge feine braune spiralförmige Streifen am Glas haften bleiben. Diese Streifen und Risse rühren von dünnen Lamellen ölartiger colloidreicher Lösung *A*

her, die sich normal gegen die Grenzfläche mit Luft und Glas in colloidarmer Lösung *B* abgeschieden haben; am Glase stärker adhäriren, als die colloidarme Flüssigkeit *B* und beim Eintrocknen sich anders als diese zusammenziehen. Dieselben hatten auf der inneren concaven Seite, an der Grenze mit wasserreicher Colloidlösung *B* eine grössere Oberflächenspannung als auf der convexen Aussenseite, an der Grenze mit der schon weiter eingetrockneten wasserarmen Colloidlösung *B*.

Die eingetrockneten Brocken von $Fe(HO)_3$ lösen sich auch nach Tagen wieder in Wasser zu einer braunen ölartigen Flüssigkeit *A*, mit Grenzflächenspannung gegen die umgebende gelbe Colloidlösung, unter Schlierenbildung und Abgabe von Luft, und später zu einer scheinbar homogenen durchsichtigen gelben Lösung. Die ölartige colloidreiche Flüssigkeit *A*, aus der die Kerne der Brocken entstehen, enthält also Luft wie bei der Kieselsäure, aber in geringerer Menge als diese.

Colloidales Eisenoxydhydrat auf Quecksilber eingetrocknet.

Beim Eintrocknen auf Quecksilber ziehen sich die Tropfen von colloidalem Eisenoxydhydrat stark zusammen, zuweilen auf $^1/_2$ oder $^1/_3$ des ursprünglichen Durchmessers, und erstarren zu festen Lamellen mit 2, 12, 40 oder mehr Randfalten.

Aus concentrirten Lösungen von 38—10 Proc. $Fe(OH)_3$ schieden sich am Boden des Tropfens viele kleine kreisförmige Blasen von 0,03 mm Durchmesser ab mit hellem Rande, die auf Kreisbogen verteilt lagen. Der Tropfen breitete sich meist während des Eintrocknens auf der Quecksilberfläche weiter aus, als ob sich plötzlich eine neue Colloidlösung mit kleinerer Oberflächenspannung (an der Grenze mit Luft) gebildet hätte. Am ursprünglichen Rande des erstarrenden Tropfens zeigten sich dicke Scheidewände oder Rippen normal zur Tropfenperipherie.

Ein Tropfen mit 6 Proc. $Fe(OH)_3$ verkleinerte beim Eintrocknen auf Quecksilber seinen Durchmesser von 29 auf 17 mm. Bei einem Durchmesser von 21 mm hatte sich am Rande ein 3 mm breiter Ring mit Randfalten gebildet. In der trüben Flüssigkeit zwischen Rand und klarer Mitte konnte man Röhren

mit Einschnürungen und Anschwellungen oder kugelförmig geschlossenen Enden erkennen. In dem festen Rande lagen viele braune Kreise von 0,03 mm Durchmesser auf orangefarbenem Grunde.

Wurde die erstarrte Lamelle von dem Quecksilber mit einem Deckglas oder Objectträger abgehoben, und mit dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen untersucht, so zeigten sich in der Peripherie der braunen Kreise doppeltbrechende Krystalle.

Oft waren diese Krystalle nadelförmig und radial angeordnet. In einzelnen Fällen ragten rhombenförmige Krystalle mit Winkeln von 30—35° aus der kreisförmigen Blase hervor und zwischen den Krystallen lagen kleine kugelförmige Blasen von 0,0005 mm (Fig. 104a.) Zuweilen waren aber die doppeltbrechenden Krystalle auch ausserordentlich klein und lagen auf glatten Kugelflächen oder auf Schaumwänden im Innern dieser Kugeln. Zuweilen zeigten die Kugeln das Kreuz der Sphärokrystalle und änderten die Polarisationsfarben einer Gypsplatte ähnlich wie die Sphärokrystalle der Kieselsäure (§§ 64, 70).

Fig. 104a.

Ausserdem waren in der Randzone der erstarrten Lamelle von $Fe(OH)_3$ 0,003—0,005 mm dicke braune Wände zu erkennen mit Neigungswinkeln von 90 oder 120°. In den dicken Wänden waren viele kleine Blasen von 0,0008 mm Durchmesser verteilt. Bei starker Vergrösserung zeigte das Innere der dicken Wände zahlreiche kugelförmige Hohlräume oder Linsen mit hellerer Flüssigkeit gefüllt oder lichte Schaumzellen mit Wänden, die unter 120° gegeneinander geneigt waren. Die Wände waren also noch flüssig, oder waren flüssig gewesen.

Die runden, auf Quecksilber erstarrten Lamellen mit Randfalten zeigten oft helle und dunkle Linien parallel der Peripherie; ein Anzeichen, dass die Colloidmasse periodisch abgeschieden und periodisch erstarrt war, ähnlich wie die Niederschlagmembranen der Metallsalzvegetationen §§ 23—29).

Bei concentrirten Lösungen von $Fe(OH)_3$ sah ich zuweilen am Boden des flachen Tropfens zahlreiche braune Kreise oder Blasen, die in sechs oder mehr concentrischen Ringen an-

geordnet waren. Aehnliche Ringe oder Zonen waren sichtbar in dem 2,5 mm breiten Rande der eben erstarrten und mit einem Deckglas vom Quecksilber abgehobenen Lamelle. Die Zonen wurden von nebeneinander liegenden oder aneinander hängenden Linsen und Blasen von 0,25—0,05 mm oder noch kleinerem Durchmesser gebildet, deren Lage und Gestalt ausser mit Menge und Concentration der aufgebrachten Colloidlösung auch noch mit Durchmesser und Dicke des aufgebrachten Tropfens wechselte, also vom Randwinkel des Tropfens und der Reinheit der Quecksilberfläche abhing.

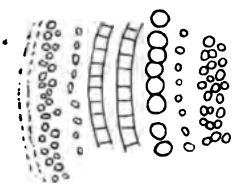


Fig. 104b.

Die zuerst gebildete Zone (Fig. 104 b) am äussersten Rande des Tropfens bestand aus den kleinsten Blasen. Bei der folgenden Zone waren sie etwas grösser. Der Durchmesser nahm zu bis zur 5. oder 7. Zone, um dann wieder etwas abzunehmen. Auch in der filzigen Masse inmitten der erstarrten Lamelle lagen viele kugelförmige Blasen verteilt. Dieselbe war aus einem Tropfen von 9 proc. $Fe(HO)_3$-Lösung entstanden, dessen Durchmesser beim Eintrocknen auf Quecksilber von 43 auf 30 mm zurückgegangen war. Am Rande der Lamelle waren in 6 mm Breite die vier ersten Newton'schen Ringe im reflectirten Licht mit schönen Farben sichtbar, mit schwarzem Saum an der äussersten dünnsten Stelle. In diesem Rande lagen die Zonen mit den kreisförmigen Blasen. Die Blasen zeigten häufig das Kreuz der Sphärokrystalle und negative oder positive Doppelbrechung mit optischer Axe parallel dem Radius, wie Kieselsäure. Meist fehlte aber das Kreuz der Sphärokrystalle und die ganze Blase erschien gleichmässig gelb oder blau gefärbt. Ich sah zuweilen das Kreuz und die Farben der Sphärokrystalle verschwinden und statt dessen an derselben Blase eine gleichmässige Färbung auftreten.

Fig. 105.

An den Krystallen der vierten oder fünften Zone ist deutlich zu erkennen, dass sie aus Tropfen entstanden sind, die ihre Kuppe dem Rande, ihre Spitze der Mitte der erstarrten Lamelle zuwendeten (Fig. 105). Im Innern der Tropfen ist zuweilen noch die Lage der Schaumwände erkennbar, welche

die Kammern mit ähnlich orientirten Krystallen gegeneinander abgrenzten.

Der Rand der ganzen Lamelle war einfachbrechend oder zeigte positive oder negative Doppelbrechung mit optischer Axe parallel dem Radius.

An den dicken und dünnen Schaumwänden haftete das Quecksilber fester, als an den übrigen Teilen der erstarrten Lamelle. Ueberhaupt war das Quecksilber sehr schwer von der Oberfläche des erstarrten $Fe(HO)_3$ zu entfernen. Die Lamelle rollte sich beim Abheben vom Quecksilber gern zu einem Cylinder zusammen und ich musste für die mikroskopische Untersuchung das anhaftende Quecksilber mit einem amalgamirten Kupferdraht entfernen.

Bei gewissen mittleren Concentrationen bilden sich am Rande der auf Quecksilber erstarrten Lamellen von $Fe(HO)_3$ kreisförmige Risse, die rechtwinklig aneinander stiessen, ähnlich wie bei der auf Glasplatten eingetrockneten Kieselsäure.

An den auf Glasplatten eingetrockneten Lamellen von $Fe(HO)_3$ habe ich niemals Risse oder Sprünge wahrgenommen.

Verdünnte Lösungen von $Fe(HO)_3$ trocknen auf einer Glasplatte zu einer dünnen Lamelle ein mit Newton'schen Farbenstreifen am Rande. Lamellen, aus concentrirten Lösungen auf Glasplatten eingetrocknet, zeigen an der Innen- und Aussenseite des zuerst erstarrten ringförmigen Randes negative Doppelbrechung mit radialer Axe. Die Doppelbrechung ist an dem inneren, von flüssiger Colloidlösung begrenzten Rande am grössten und fehlt meist nach dem gänzlichen Eintrocknen.

Dagegen ist an den aus concentrirten Lösungen auf Glasplatten eingetrockneten Lamellen oft negative Doppelbrechung mit radialer Axe sichtbar.

Mit gekreuzten Nicol'schen Prismen erkennt man in der Nähe des Randes Röhren mit Einschnürungen und Anschwellungen, oder kugelförmigen Querwänden oder Schaumflächen im Innern. Die einzelnen Kammern des Schaumes erscheinen bei einer gleichzeitig eingeschalteten Gypsplatte gleichmässig gefärbt. Bei sehr starken Vergrösserungen erscheinen die

Grenzen der Blasen, Röhren und Schaumwände gezackt, indem sie sich beim Krystallisiren der von ihnen eingeschlossenen Flüssigkeit ein wenig deformirt haben. Zuweilen war in der Mitte jeder Blase ein Kreis sichtbar, dessen Durchmesser $^3/_4$ vom Durchmesser der grösseren Blase betrug.

Am Rande der auf Glas vollkommen eingetrockneten Tropfen von $Fe(OH)_3$-Lösung konnte ich mit gekreuzten Nicol'schen Prismen kleine Krystalle erkennen, die auf Kreisen von 0,003—0,015 mm Durchmesser verteilt waren oder auf Schaumwänden mit 120° Neigung lagen.

Lässt man verdünnte Lösung von $Fe(HO)_3$ in einem Uhrglas eintrocknen, so entstehen am Rande drei Ringe mit Newton'schen Farben, in der Mitte eine gelbe Gallerte. In der Gallerte sind gewundene Röhren, aneinander gereihte Kugeln, Blasen und Schaummassen sichtbar, deren doppeltbrechende Wände zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen als helle Linien hervortreten.

Wurde ein Teil vom Rande der halberstarrten Gallerte mit einer Nadel unter ein Deckglas mit untergelegten Deckglasstreifen auf einen Objectträger gebracht und verdünnte $Fe(HO)_3$-Lösung zugesetzt, so waren nach 6 Stunden bei sehr starker Vergrösserung zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen zahlreiche Schäume mit sehr feinen Schaumwänden von 0,0005 mm Dicke sichtbar. Die feinen Schaumwände zeigten negative Doppelbrechung mit optischer Axe normal zur Schaumwand. Ausserdem zeigten sich gewundene Röhren mit Anschwellungen, doppeltbrechenden Wänden und Querrippen, in welche linsenförmige Blasen eingelagert waren. Der Inhalt der Schaumzellen verwandelte sich allmählich in feste Krystalle.

Beim Eintrocknen der $Fe(HO)_3$-Lösung zeigen die Färbung, die plötzliche Ausdehnung auf reinen Quecksilberflächen, sowie die Gestalt der Blasen und Schaumwände, welche durch Farbe, eingelagerte Krystalle und das stärker adhärirende Quecksilber sichtbar werden, dass sich zwei Flüssigkeiten mit verschiedenem Colloidgehalt bilden, an deren gemeinsamer Grenzfläche eine merkliche Oberflächenspannung herrscht. Es scheinen sogar zwei verschiedene Flüssigkeiten zu entstehen, die mit einer dritten oder einer dritten und vierten Lösung desselben Colloids

von grösserem Wassergehalt Kugeln, Blasen und Schaumwände bilden können, da die dicken braunen Schaumwände bei weiterem Eintrocknen wieder in Schaumzellen mit dünneren Schaumwänden zerfallen, ähnlich wie wir es schon bei der Kieselsäure kennen gelernt haben. Die flüssigen Schaumwände stehen normal zur Oberfläche der Flüssigkeit und erklären die Bildung der Randfalten beim Eintrocknen auf Quecksilber, und durch den Zug, den sie ausüben, die Doppelbrechung mit optischer Axe normal zur Oberfläche.

Die in den kugelförmigen Blasen normal zur Oberfläche abgeschiedenen Schaumwände erklären auch die Doppelbrechung der Sphärokrystalle mit radialer Axe und normalen Polarisationsfarben gleicher Färbung im ersten und dritten bez. zweiten und vierten Quadranten.

Die Wände der Blasen und Schaumzellen können später fest werden und die wässerige Colloidlösung im Innern der Blasen kann später krystallisiren. Sind die Axen der Krystalle nicht in der Richtung der Radien orientirt, so sieht man das Kreuz der Sphärokrystalle mit anormalen Polarisationsfarben. Scheiden sich die Krystalle im Innern der ganzen Blase oder Schaumzelle mit parallelen Axen ab, so fehlt das schwarze Kreuz und die ganze Blase erscheint mit der gleichen Polarisationsfarbe gefärbt.

Die dünnen und oft unsichtbaren Scheidewände aus ölartiger colloidreicher wässeriger Lösung hindern also die Orientirung der neuen Krystalle, die aus colloidarmer wässeriger Lösung derselben Substanz entstehen. Bei der Bildung der Sphärokrystalle von Calciumcarbonat (§ 35—38, 41—42) oder der Krystalle von Kupfersulfat etc. aus wässerigen Lösungen bei Gegenwart von Alkohol (§ 47 ff.) wurden ähnliche Erscheinungen beschrieben.

§ 74. *Doppelbrechung von bewegter Lösung von Eisenoxydhydrat.* Wurde 10 proc. wässerige Lösung von colloidalem Eisenoxydhydrat unter ein Deckglas auf einen Objectträger gebracht mit zwei untergelegten Glasröhrchen von 8 × 1 mm, so zeigte die Colloidlösung bei schneller Verschiebung oder Drehung des Objectträgers starke Doppelbrechung. Das Gesichtsfeld erhellte sich zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen bei Drehung des Objectträgers an den Enden der Glasröhrchen,

während an den scharfen Seitenwänden zwei dunkle Bogen zusammentrafen (Fig. 106, *a*). Mit einer Gypsplatte von λ erschien die Flüssigkeit zwischen Glasröhrchen und dem dunklen Bogen verdunkelt, wenn die Mittellinie des Gypses parallel der Axe

Fig. 106.

des Glasröhrchens lag, als ob innerhalb des dunklen Bogens eine Dilatation, ausserhalb eine Compression der Flüssigkeit stattgefunden hätte (Fig. 106, *b*).

Auch in der Nähe der von Luft begrenzten Ränder der $Fe(HO_3)$-Lösung trat bei schneller Bewegung des Objectträgers Doppelbrechung auf.

Die Doppelbrechung erscheint in der Nähe jedes Hindernisses der bewegten Flüssigkeit nahe der Oberfläche. Sie ist am grössten, wenn die Flüssigkeit längere Zeit ruhig gestanden hat, und nimmt ab, wenn dieselbe mehrfach schnell bewegt worden ist. Zuweilen bewegt sich der dunkle Bogen, dem Gangunterschied 0 der ordinären und extraordinären Lichtwelle entsprechend, von der Röhrenmündung AB fort und nach dieser wieder zurück, wenn der Objectträger schnell gedreht wird.

Ich sehe den Grund dieser merkwürdigen vorübergehenden Doppelbrechung in unsichtbaren flüssigen Schaumwänden, die sich an der Grenzfläche der $Fe(OH)_3$-Lösung festgesetzt haben, bei schneller Bewegung der Flüssigkeit gezerrt werden und durch ihre Spannung eine Dilatation oder Compression und damit Doppelbrechung erzeugen.

§ 75. *Eisenoxychlorid.* Für diese Versuche benutzte ich Liquor ferri oxychlorati, das Arzneimittel der Apotheker, welches ich der Güte des Hrn. Hofapothekers Dr. Glassner verdankte, und welches 7,27 Proc. feste Substanz ($Fe_2(HO)_5Cl$?) enthielt.

Ein halber Cubikcentimeter der Flüssigkeit gab beim Eintrocknen auf einer reinen Quecksilberfläche eine feste Lamelle von 4 cm Durchmesser ohne Randfalten; auf einer eine

Stunde alten Quecksilberfläche eine braune Lamelle von 0,8 cm Durchmesser mit zwei oder acht Randfalten.

Die dünne Lamelle zeigte am Rande und 1 mm vom Rande entfernt zwei Zonen mit runden Flecken. Mit einem Deckglas vom Quecksilber abgehoben rollte sich der dünne Lamellenrand an einzelnen Stellen über dem Quecksilber cylinderförmig ein. Unter dem Mikroskop zeigten sich am äussersten Rande Krystallmassen, die zusammengebackene Schaumzellen von 0,015 mm Durchmesser erfüllten. Unmittelbar darauf folgte eine Zone mit unzähligen aneinander hängenden Blasen und Schaumzellen von 0,006—0,015 mm Durchmesser mit doppeltbrechenden Krystallen im Innern. Eine kleine glatte Kugel zeigte zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen Interferenzstreifen, ähnlich wie die Stärkekörner aus Kieselsäure, war aber später verschwunden.

In der zweiten Zone, 1 mm vom Rand entfernt, lagen kreisförmige doppeltbrechende Massen von 0,006—0,009 mm Durchmesser, einzelne oder zu mehreren aneinander gebackene Blasen, deren Schaumzellen verschiedene, aber in derselben Zelle dieselbe Polarisationsfarbe zeigten (Fig. 107). Am äussersten Rande der Blasen erschienen doppeltbrechende Massen, oft in Linsenform verteilt. Die einzelnen aneinander hängenden Blasen waren durch unsichtbare Scheidewände getrennt gewesen, welche beim Krystallisiren des flüssigen Inhaltes der Blasen die Orientirung nach den in der Nachbarzelle vorhandenen Krystallen verhindert hatten, ähnlich wie bei den im vorigen § 74 beschriebenen Erscheinungen in den auf Quecksilber erstarrten Lamellen von $Fe(HO)_3$.

Fig. 107.

Die dicke auf Quecksilber erstarrte Lamelle von Eisenoxychlorid mit Randfalten zeigte unter dem Mikroskop dunkelbraune Rippen, die in einer orangefarbenen Masse Röhren mit Anschwellungen und Einschnürungen bildeten. Dazwischen lag ein Netzwerk von feinen Rippen, an denen das Quecksilber haftete. Das Netzwerk war aus flüssigen Schaumwänden entstanden, die sich beim Erstarren etwas deformirt hatten.

Tropfen derselben Flüssigkeit schieden beim Eintrocknen auf einen Objectträger keine doppeltbrechenden Krystalle aus, sondern gaben einen braunen Ring von 0,8 mm Breite, der

eine orangefarbene Fläche von 4 mm Durchmesser umgab. Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen zeigte der Ring das dunkle Kreuz der Sphärokrystalle und mit einer Gypsplatte von λ negative Doppelbrechung mit optischer Axe normal zur Oberfläche.

Die auf dem Objectträger erstarrte Lamelle zeigte Risse oder Sprünge, ähnlich wie die auf Glasplatten eingetrockneten Kieselsäurelamellen mit Neigungswinkeln von meist 90°. Zu beiden Seiten der Sprünge zeigte die Lamelle häufig negative Doppelbrechung mit optischer Axe normal zur Sprungrichtung.

Im Innern der von den Sprüngen eingerahmten Kammern oder Fächer waren dicke kreisförmige oder elliptische Ringe oder Kerne zu erkennen, ähnlich den Kernen der Fächer von auf Glasplatten eingetrockneter Kieselsäure (Fig. 108). Häufig treten die Kerne mit grösserer Lichtbrechung als die Umgebung zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen deutlicher hervor. Nach längerem Eintrocknen sind die Kerne verschwunden und an ihrer Stelle in jedem Fach eine Reihe concentrischer Newton'scher Ringe sichtbar, ähnlich wie bei dem Tannin.

Fig. 108.

Bringt man zu dem mit einem Deckglas bedeckten und auf einem Objectträger eingetrockneten Tropfen von $Fe(HO)_5Cl$ Wasser, so bilden sich an den Kernen keine Luftblasen wie bei Kieselsäure, wohl aber braune kugelförmige Blasen und Schaumwände. Um Luftblasen, die zufällig vorhanden sind, erkennt man mit gekreuzten Nicol'schen Prismen das dunkle Kreuz der Sphärokrystalle und mit einer Gypsplatte negative Doppelbrechung mit optischer Axe normal zum Blasenrand. Zuweilen sind die schwarzen Interferenzstreifen oder die Polarisationsfarben scheinbar unregelmässig, weil die ganze orange Flüssigkeit mit Schaumwänden erfüllt und doppeltbrechend ist. Ohne Nicol'sche Prismen erscheint die Umgebung der Luftblase ganz homogen.

$Fe_2(HO)_5Cl$-Lösung, in einer 1 mm dicken Schicht unter einem Deckglas schnell bewegt, wird nicht doppeltbrechend wie $Fe(HO)_3$-Lösung.

Beim Eintrocknen der wässerigen Lösung von Eisenoxychlorid scheidet sich also bei zunehmender Concentration wie bei Kieselsäure und colloidalem Eisenoxydhydrat eine ölartige

klebrige braunrote Flüssigkeit in kurzen Zwischenräumen oder periodisch ab, welche an der Grenze mit der umgebenden weniger concentrirten und heller gefärbten Salzlösung eine Oberflächenspannung besitzt. Unter dem Einfluss dieser Oberflächenspannung bilden sich die Randfalten bei den auf Quecksilber eintrocknenden dicken Lamellen, Blasen und Schaumzellen mit Wänden aus ölartiger Flüssigkeit. Der Inhalt der Blasen und Schaumzellen erstarrt später als die ölartige Flüssigkeit und krystallisirt dabei.

Beim Eintrocknen auf Glasplatten bildet die ölartige dunkel gefärbte Flüssigkeit unsichtbare Schaumwände, die normal zur Flüssigkeitsoberfläche stehen und später erstarren. Die Flüssigkeit mit den unsichtbaren Schaumwänden bildet eine braune Gallerte und die Spannung der Schaumwände erzeugt die Doppelbrechung mit optischer Axe normal zur Oberfläche.

Die ölartigen Schaumwände contrahiren sich beim Eintrocknen anders, als die Umgebung, und bestimmen die Lage der Sprünge, die sich rechtwinklig schneiden, wenn die neu entstehende Schaumwand sich an schon fest gewordene Schaumwände angesetzt hatte.

Die kreisförmige Gestalt der Kerne inmitten der einzelnen Fächer zeigt, dass sie ebenfalls der Oberflächenspannung an der Grenze zweier heterogener Flüssigkeiten ihren Ursprung verdanken. Weitere Untersuchungen müssen entscheiden, ob vielleicht auch bei dem $Fe_2(OH)_5Cl$, ähnlich wie bei der Kieselsäure, bei zunehmender Gesamtconcentration mehrere ölartige Flüssigkeiten mit verschiedenem Wassergehalt aus der weniger concentrirten wässerigen Lösung abgeschieden werden.

§ 76. *Zellen aus colloidaler Kieselsäure und colloidalem Eisenoxydhydrat.* Zwei Glasröhrchen von 8 × 0,8 mm wurden mit 3 proc. Kieselsäurelösung gefüllt und unter einem Deckglas mit einer 38proc. oder 10proc. Lösung von colloidalem Eisenoxydhydrat zusammengebracht. An der einen Seite trat die Eisenlösung ein, an der anderen Seite floss die Kieselsäurelösung in die gefärbte Flüssigkeit unter dem Deckglas (Fig. 109). An der Berührungsstelle entstanden kugelförmige Blasen von einer dünnen Haut ölartiger Flüssigkeit, einer wässerigen Eisensilicatlösung, umhüllt. Diese dünne Haut erstarrte nach einiger

Zeit, bildete Falten oder verdickte sich zu einer gallertartigen Masse. In der gelben Flüssigkeit unter dem Deckglas zeigten sich schraubenförmig gewundene kegelförmige Röhren mit Anschwellungen. Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen wurde

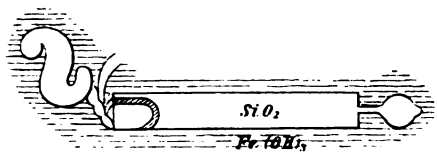


Fig. 109.

bei Erschütterungen oder schnellen Drehungen des Objecttisches die colloidale Eisenoxydhydratlösung leuchtend und doppeltbrechend in der Nähe ihrer Grenze. Die Doppelbrechung war besonders stark in der Nähe der Oberfläche der kugelförmigen, mit farbloser Flüssigkeit gefüllten Blase am Ende des Glasröhrchens, und an dem von Luft begrenzten Rande der Flüssigkeit unter dem Deckglas, also an Stellen, wo sich flüssige und feste Schaumwände gebildet und an der Flüssigkeitsoberfläche festgesetzt haben konnten. Den Sinn der Doppelbrechung konnte ich mit einer gleichzeitig eingeschalteten Krystallplatte nicht feststellen. Wahrscheinlich war die Doppelbrechung bald negativ, bald positiv, einer schnell aufeinanderfolgenden Compression und Dilatation der colloidalen Flüssigkeit entsprechend. Bei der Eisenlösung von stärkerer Concentration trat auch die stärkere Doppelbrechung auf.

Bei langsamem Eintrocknen der colloidalen Eisenoxydhydratlösung traten an der Grenze mit Luft und den Enden der Glasröhrchen doppeltbrechende Krystallmassen auf, die in den dicken Wänden von Schaumzellen oder schraubenförmigen conischen Röhren verteilt lagen.

Aehnliche Zellen und Schaummassen liessen sich mit 0,8proc. oder 3proc. und sehr verdünnter Eisenoxydhydratlösung erhalten. In den Glasröhrchen bildeten sich kuglige Blasen, Schläuche mit Anschwellungen und Einschnürungen, braunen Schraubenflächen und ausserhalb der Glasröhrchen zitternde Schaummassen, in denen oft gewundene Röhren, hohle Blasen oder Schraubenflächen mit sehr feinen braunen

Wänden zu erkennen waren. In der Wand der Röhren und Blasen lagen oft viele feine Linsen wie Pockennarben verteilt (Fig. 110), wie wir sie oben bei den Niederschlagmembranen der Metallsalze (Figg. 10, 11, 26, 55, 59) kennen gelernt haben.

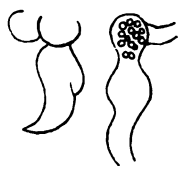


Fig. 110.

Die gelben gewundenen Röhren und Schaummassen ausserhalb der Glasröhrchen zeigten zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen weissliche trübe Wandungen mit grösseren oder kleineren Schaumzellen im Innern der Wandungen.

Während diese Wände doppeltbrechend waren, zeigte die verdünnte Eisenoxydhydratlösung bei schneller Bewegung oder Drehung des Objectträgers keine Doppelbrechung.

§ 77. *Lösung von Eisenoxydhydrat und Glycerin.* Ein Tropfen von 9,5proc. Lösung von $Fe(OH)_3$ wurde auf ein Deckglas gesetzt, mit dem Deckglas auf einen Uhrglasobjectträger mit Glycerin gelegt. An der Grenze beider Flüssigkeiten entstanden dünne Lamellen oder Röhren mit Anschwellungen, die zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen mit einer Gypsplatte negative Doppelbrechung zeigten, mit optischer Axe normal zur Lamellen- oder Röhrenoberfläche. Nach 1 Stunde war die Doppelbrechung verschwunden.

Lässt man einen Tropfen derselben Lösung von $Fe(OH)_3$ auf dem Glycerin in dem Uhrglasobjectträger sich ausbreiten und legt dann das Deckglas auf, so bilden sich schraubenförmige Röhren mit Anschwellungen ohne Doppelbrechung an der Grenze beider Flüssigkeiten.

Zwei Glasröhrchen von 8×1 mm wurden mit 38proc. $Fe(HO)_3$-Lösung gefüllt, unter ein Deckglas auf einen Objectträger gelegt und Glycerin unter das Deckglas gebracht. Die Eisenlösung floss in das Glycerin ein und bildete unter dem Deckglas einen gewundenen Schlauch ohne Doppelbrechung mit dicken gelben Wänden.

Wurden die Röhrchen mit Glycerin gefüllt, und die 38proc. $Fe(HO)_3$-Lösung unter das Deckglas gebracht, so floss das Glycerin unten aus dem Glasröhrchen aus, die Eisenlösung oben in das Glasröhrchen von beiden Seiten ein. Die beiden Enden der einfliessenden gefärbten Strahlen waren von hellen

runden Kuppen umsäumt, die sich beim Aufeinandertreffen zu einer hellen geraden Zone normal zur Röhrenaxe abplatteten, vereinigten und dann verschwanden. Unter dem Deckglas entstanden Schraubenflächen und schraubenförmig gewundene Röhren mit feinen Querrippen und hellen doppeltbrechenden Wänden von 0,0005 mm Dicke mit negativer Doppelbrechung und optischer Axe normal zur Röhrenwand. Auch die Querrippen waren doppeltbrechend und enthielten Schaumkammern. Im Innern der Röhren lagen kleinere Röhren mit länglichen Anschwellungen und Schraubenwindungen. Die Doppelbrechung verschwand später und die Schraubenflächen und Röhren lösten sich in der umgebenden Flüssigkeit auf.

Im wesentlichen wirkt also Wasserentziehung durch Glycerin ähnlich wie Verdunstung auf $Fe(HO)_3$-Lösung, aus der sich dünne Lamellen einer ölartigen colloidreichen wässerigen Lösung abscheiden, deren Oberflächenspannung mit der Dicke zunimmt, sobald die Lamellendicke sehr klein, kleiner als die doppelte Wirkungsweite der Molecularkräfte ist. Die Röhren aus ölartiger Colloidlösung werden dann an den dickeren Stellen concav und bilden Schraubenwindungen, Einschnürungen und Anschwellungen.

§ 78. *Arseniktrisulfid.* Colloidale Lösungen von $\alpha = As_2S_3$ und $\beta = As_2S_3$ wurden nach der Vorschrift von H. Picton[1]) erhalten.

Arsenige Säure wurde mit saurem weinsauren Kali gekocht, die Lösung verdünnt, in Schwefelwasserstoffwasser gegossen und mit einem Wasserstoffstrom von dem überflüssigen Schwefelwasserstoff befreit (α-Arsensulfid).

Nach einem anderen Verfahren wurde arsenige Säure in Natronhydrat gelöst, die Lösung in Schwefelwasserstoffwasser gegossen und im Dialysator von den beigemengten Salzen befreit (β-Arsensulfid).

Beide Lösungen verdankte ich dem liebenswürdigen Entgegenkommen meines Collegen Th. Curtius.

Die Lösung von $\alpha = As_2S_3$ erschien trübe und gelblich weiss, die von $\beta = As_2S_3$ ebenfalls, wurde nach längerem Kochen klar. Mit einem intensiven Lichtbündel erleuchtet war in der $\alpha = As_2S_3$-Lösung das normal zu den beleuchtenden

1) H. Picton, Journ. Chem. Soc. 61. p. 140. 1892.

Strahlen diffus reflectirte Licht nur teilweise polarisirt, mit der Polarisationsebene parallel der Reflexionsebene. Die klare Lösung von $\beta = As_2S_3$ gab nur wenig diffus reflectirtes Licht normal zum beleuchtenden Lichtbündel und parallel der Reflexionsebene polarisirt.

Die letztere Lösung wurde in einem Uhrglas von 10 cm Durchmesser eingetrocknet zu einem 1,2 cm breiten Ringe von 8 cm Durchmesser. In einer Zone parallel dem Rande lagen zahlreiche Sphärokrystalle von 0,02 mm, radial oder fächerförmig um eine runde centrale Kernblase angeordnete doppeltbrechende Massen mit negativer oder positiver Doppelbrechung

Fig. 111.

Fig. 112.

und optischer Axe parallel dem Radius, ähnlich den Sphärokrystallen von Calciumcarbonat (Figg. 49, *a*, *b*, *f*, *g* oder Fig. 61, § 37; Fig. 100, *b*, *d*, *e*, § 71). Einzelne grössere Sphärokrystalle (Fig. 112, Photographie) von 0,2—0,3 mm Durchmesser zeigten ein dunkles Kreuz zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen, aber mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gypsplatte von λ keine Polarisationsfarben. Man erkennt in ihnen schwach doppeltbrechende Schaummassen mit radialen gewundenen Röhren oder radial aneinander gereihten Schaumzellen mit kleinen doppeltbrechenden Linsen in den Schaumwänden, die wahrscheinlich wieder Sphärokrystalle waren, da sie bei Drehung des Objecttisches immer sichtbar blieben zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen. In Fig. 112 ist gleichzeitig eine Anordnung der Zellen parallel dem Rande zu erkennen. Daneben lagen schwach doppeltbrechende Schaummassen mit geraden und gewundenen Röhren, und Schaum-

wände mit den verschiedensten Randwinkeln. Diese Sphärokrystalle zweiter Klasse (§ 42) entsprachen den Sphärokrystallen und Stärkekörnern aus Calciumcarbonat, Kieselsäure oder Alkalisilicat, die ich früher (§§ 37, 38, 71) beschrieben habe.

Die 0,3proc. Lösung von $\alpha = As_2S_3$ trocknete auf Quecksilber zu einer dünnen Lamelle mit Randfalten ein, die am Rande radiale Risse und im Innern Risse in Kreisbogenform zeigte mit Neigungswinkeln von 90° (Fig. 111). Beim Eintrocknen scheiden sich also im Innern der colloidalen Lösung dünne Lamellen ölartiger Flüssigkeit *A* normal zum Rande ab. An diese haben sich neue Lamellen ölartiger Flüssigkeit *A* angesetzt, nachdem die älteren Lamellen erstarrt waren. Bei weiterem Eintrocknen haben sich die ölartigen Wände colloidreicher Flüssigkeit *A* anders zusammengezogen, als die umgebende colloidarme Lösung *B*.

Eine 0,5proc. Lösung von $\beta = As_2S_3$ trocknete auf Quecksilber zu einer dünnen Lamelle mit Randfalten ein, ohne Risse, welche die Interferenzfarben dünner Blättchen zeigte. Mit einem Mikroskop waren radiale Röhren mit Anschwellungen oder sternförmig um eine Kernblase angeordnete Röhren mit Anschwellungen zu erkennen, ähnlich wie bei den Sphärokrystallen aus $CaCO_3$ (Figg. 52 u. 57, § 37 u. 38). Mit einem Deckglas vom Quecksilber abgehoben zerbrachen die erstarrten Lamellen, zeigten keine Doppelbrechung, aber bei starker Vergrösserung kleine Körnchen auf Kreisbogen mit Neigungswinkeln von 120 und 90°.

Grössere Tropfen von β-As_2S_3-Lösung zeigten vor dem vollständigen Eintrocknen normal zum Rande feine Röhren mit Anschwellungen und parallel dem Rande weitere Röhren mit Schraubenwindungen, Anschwellungen und kleinen, in ihrer Oberfläche verteilten Linsen, die auch noch nach dem vollkommenen Eintrocknen erkennbar blieben.

Künstliche Flockung in Probirröhrchen.

Probirröhrchen wurden in der oben (§ 6, Fig. 2) beschriebenen Weise mit α-As_2S_3-Lösung gefüllt und unter diese Lösung mit einem dünnen Trichterrohr wässerige Salzlösungen geschichtet von $CuSO_4$ (1,155 und 1,015); von $FeCl_3$ (1,086 und 1,004); $Al_2(SO_4)_3$ (1,320 und 1,032); NH_4Cl (1,006); NaCl

(1,004) — oder über die Sulfidlösung wurde Terpentinöl gegossen. Die Sulfidlösungen wurden in 2—3 Tagen geklärt und Flocken gebildet, ähnlich wie bei der künstlichen Klärung von Mastix- oder Kaolintrübungen (§§ 9—10), in folgender Reihenfolge:

$FeCl_3$(1,004) > Terpentinöl > NH_4Cl(1,006) > $FeCl_3$(1,086) > $CuSO_4$(1,155) > $Al_2(SO_4)_3$ (1,032) > $Al_2(SO_4)_3$ (1,008).

Während der Klärung bildeten sich in den Probirröhrchen auch wohl flockenreichere und flockenärmere Schichten aus, mit horizontalen oder nach oben convexen Begrenzungsflächen. Ueber NaCl-Lösung hatten sich keine Flocken gebildet. Die Flocken enthielten viele Luftblasen und zeigten deutlich, dass sie aus Blasen und Schaumzellen mit flüssigen Wänden durch Zusammen- und Abwärtsfliessen entstanden waren.

Die Flocken setzten sich an der Lichtseite der Glaswand an und zeigten positive Photodromie bei $CuSO_4$-Lösung von 1,155. Die Flocken setzten sich auf der Schattenseite der Glaswand an und zeigten negative Photodromie bei den verdünnten Lösungen von $FeCl_3$, $CuSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, NH_4Cl und Terpentinöl. Bei den concentrirteren Lösungen von $FeCl_3$ und $Al_2(SO_4)_3$ waren die Flocken gleichmässig über die Glaswand des Probirröhrchens verteilt.

Die Schaumflocken über $CuSO_4$-Lösung waren ähnlich den Flocken von Kaolintrübungen (§ 10), aber schwarzbraun und zeigten Fäden mit kugelförmigen Anschwellungen, um welche andere Fäden schraubenförmig herumgeschlungen waren. Aehnliche Fäden, aber lockerer und von gelber Farbe, hatten sich über $FeCl_3$- und $Al_2(SO_4)_3$-Lösung gebildet. Die Flocken über letzterer Lösung zeigten häufig gewundene kegelförmige Schaummassen von der Form der Trinkhörner. Die Flocken über NH_4Cl-Lösung zeigten grosse Schaumkammern mit feinen Schaumwänden, die die Glaswand normal trafen, und unter 120° gegeneinander geneigt waren.

Gelblich trübe Lösung von β-As_2S_3 wurde in ähnlicher Weise in Probirröhrchen über dieselben Salzlösungen geschichtet wie α-As_2S_3-Lösung, und die Flockenbildung beobachtet. Die Reihenfolge der Salzlösungen, nach ihrer klärenden Kraft geordnet, war nach einem Tage

$FeCl_3$ (1,086) > $FeCl_3$ (1,004) > $Al_2(SO_4)_3$ (1,032) > $Al_2(SO_4)_3$ (1,008) > $CuSO_4$ (1,015) > Terpentinöl > $CuSO_4$ (1,155).

Ueber den $FeCl_3$-Lösungen zeigten die Flocken positive, unter Terpentinöl negative Photodromie.

Die Lösungen von α- und β-As_2S_3 verhalten sich also etwas verschieden. Verdünnte Salzlösungen können aber stärker flockenbildend und klärend wirken, als concentrirte Lösungen desselben Salzes. Nach Versuchen mit α-As_2S_3-Lösung ist die Wertigkeit des Metalles der Salzlösung nicht entscheidend für die flockenbildende Kraft. Das isolirende Terpentinöl kann mehr oder leichter Flocken bilden, als elektrolytisch leitende Salzlösungen.

Hohle Glasfäden von 0,4—0,8 mm Durchmesser wurden mit α-As_2S_3-Lösung (1,0025) gefüllt, an einem Ende zugeschmolzen, am anderen Ende gerade abgeschnitten und zu je zwei nebeneinander auf einen langen Objectträger gelegt. Die beiden 60 mm langen Glasfäden auf demselben Objectträger wurden mit einem oder zwei 36 mm langen Deckgläsern bedeckt und unter das Deckglas wässerige Lösung von $FeCl_3$, $CuSO_4$ oder $Al_2(SO_4)_3$ gebracht.

Unter dem Mikroskop zeigte sich am Boden der Glasfäden bald ein Netzwerk von flüssigen Schaumwänden, das allmählich von dem offenen nach dem geschlossenen Ende des Glasfadens fortrückte. Wird die Zeit gerechnet vom Einlegen der Glasfäden in die Salzlösung, so war

in Lösungen von	$FeCl_3$ (1,039)	$CuSO_4$ (1,015)	$Al_2(SO_4)_3$ (1,032)
	die Länge des Netzwerkes		
zur Zeit	bei Glasfäden mit α-As_2S_3-Lösung (1,0025)		
8 h	8 mm	15 mm	18 mm
18	28,4	31	46
48	33,2	42	(60)
72	46	50	(60)
	bei Glasfäden mit klarer β-As_2S_3-Lösung (0,999)		
22 h	40 mm	26 mm	—
40	48	41,5	—

In der Nähe der Röhrenöffnung fehlte das Netzwerk bei β-As_2S_3-Lösung auf einer Strecke von 4,4 mm nach 40 Stunden. Mit $Al_2(SO_4)_3$-Lösung zeigte sich in der β-As_2S_3-Lösung kein zusammenhängendes Netzwerk, sondern nur einzelne Häufchen nebeneinander liegender Schaumflocken.

Die Flockenmassen in α-As_2S_3-Lösung zeigten kugelige Anschwellungen oder schraubenförmige Röhren. Die Flockenmassen oder Schaumzellen waren im Innern einer Röhre mit Anschwellungen und Einschnürungen von 0,4 und 0,2 mm Durchmesser entstanden. Die Wandung dieser Röhre und die Wände der Schaumzellen wurden allmählich aufgelöst, einzelne Schaumwände platzten, zogen sich wegen der Oberflächenspannung zusammen und es entstanden Schaumflocken mit grösseren Schaumzellen. Die Schaumzellen waren um so grösser, je näher sie dem offenen Ende des Glasfadens lagen. Am offenen Ende lagen Schaumzellen von 0,05 mm, am anderen Ende des Netzwerkes von 0,01 mm. Die Schaumwände hatten 0,001—0,0005 mm Dicke. Schaumzellen und Schaumwände waren am kleinsten und dünnsten bei $Al_2(SO_4)_3$-Lösung, am grössten und dicksten bei $FeCl_3$-Lösung. Nach dem geschlossenen Ende des Glasfadens ging das Netzwerk in eine Reihe nebeneinander liegender Häufchen von Schaumzellen oder aneinander hängenden Kugeln über. Der Niederschlag oder die flüssigen Schaumflocken hatten sich periodisch gebildet.

Bei starker Vergrösserung sah man in den Flocken von α-As_2S_3-Lösung mit $CuSO_4$ runde Kugeln oder Blasen, die durch feine Faden verbunden waren, wie bei dem Protoplasma von Pflanzenzellen (Tradescantia), bei $FeCl_3$ und $CuSO_4$ Schaumflächen mit Neigungswinkeln von 120°.

Im allgemeinen bestanden die Schaumwände des Netzwerkes aus einfach brechender Substanz. Bei α-As_2S_3-Lösung und Lösungen von $CuSO_4$ und $Al_2(SO_4)_3$ habe ich auch Brocken oder runde Sphärokrystalle, mit und ohne Kernblase, und mit negativer Doppelbrechung wahrgenommen, mit optischer Axe normal zur Oberfläche.

Das Netzwerk löste sich zuweilen von der Glaswand los und rollte sich streckenweise cylinder- oder kegelförmig zusammen. Es bestand dann aus erstarrter Substanz.

Ich brachte ferner die Salzlösungen mit β-As_2S_3-Lösung in Berührung, indem ich nacheinander 3 cm lange Säulen beider Flüssigkeiten in den Glasfaden aufsteigen liess, den Glasfaden einseitig zuschmolz und zwei Glasfäden nebeneinander auf einen Objectträger unter ein Deckglas mit Wasser legte.

In der $FeCl_3$-Lösung (1,004) bildeten sich am Boden des Glasfadens gerade oder wellenförmige Röhren mit Anschwellungen und später dunkle Schaumflocken. In der $CuSO_4$-Lösung (1,015) setzten sich an einer ringförmigen Stelle der Glaswand langgestreckte Flocken an, deren spitze Seite dem geschlossenen, deren abgerundete Seite dem offenen Ende des Glasfadens zugewandt war. Diese Flocken bestanden aus einem Haufen zusammengebackener Linsen von 0,0015 mm Durchmesser. Ich hatte den Eindruck, dass die Sulfidteilchen in die Salzlösung hereingewandert waren und dort Flecken gebildet hatten. Mit $Al_2(SO_4)_3$-Lösung war bei dieser Anordnung keine deutliche Flockenbildung wahrzunehmen.

Die ganzen Erscheinungen der Klärung und Flockenbildung in den mit colloidaler Sulfidlösung gefüllten Probirröhrchen oder Glasfäden verliefen ebenso und erklären sich ebenso, wie die ähnlichen Versuche bei der Klärung und Flockenbildung von Mastixtrübungen, welche ich oben (§ 7) beschrieben habe.

Die zu Anfang dieses Paragraphen beschriebenen Versuche beweisen, dass sich aus der wässerigen Lösung von As_2S_3 bei Wasserverlust eine colloidreiche Lösung *A* und eine colloidarme Lösung *B* bilden, mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenzfläche. Unter dem Einfluss dieser Oberflächenspannung bilden die dünnen Lamellen ölartiger Flüssigkeit *A* Schaumwände normal zum Rande oder normal zu schon erstarrten Schaumwänden, gerade und gewundene Röhren mit Anschwellungen, Kugeln und Blasen, Schaummassen mit Schaumwänden von 120°, kugelförmige Sphärokrystalle mit Schaumzellen, welche parallel dem Radius und parallel dem Umfang angeordnet sind und doppeltbrechende Wände haben. Dass die Schaumflocken aus ölartiger klebriger Flüssigkeit bestehen oder flüssig waren, folgt schon daraus, dass sie sich an die Glaswand ansetzen und an ihr haften bleiben.

Da das Sulfid nach den oben beschriebenen Versuchen mit den hohlen Glasfäden in den Lösungen von $FeCl_3$, $CuSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ löslich ist, müssen diese Salzlösungen gegen die colloidreiche Lösung *A* und die colloidarme Lösung *B* des Sulfides die Oberflächenspannung 0 haben, und sich an der gemeinsamen Grenze beider ausbreiten. Die Ausbreitung und

der Zutritt der Salzlösung zu der Grenzfläche erfolgt wegen der Ausbreitungswirbel periodisch. Die Ausbreitungswirbel führen die in der Flüssigkeit *B* schwebenden sichtbaren und unsichtbaren Teilchen der Flüssigkeit *A* zusammen zu Flocken, die sich an andere Flocken oder an die Glaswand ansetzen. Dabei können die Teilchen, wie die Flocken von Mastix- oder Kaolintrübung, positive oder negative Photodromie zeigen.

§ 79. *Wässerige Schwefellösungen. α-Schwefellösung* wurde hergestellt, indem 20 Volumen Schwefelwasserstoffwasser mit 1 Volumen einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure gemischt wurden.

β-Schwefellösung wurde erhalten aus einer Lösung von Schwefelammonium durch Zusatz von verdünnter Salzsäure, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff roch.

Beide Lösungen erscheinen trübe.

In *α*- oder *β*-Schwefellösung waren unter einem Deckglas mit untergelegtem Deckglasstreifen kleine Kugeln von 0,0004 mm zu erkennen, ohne Doppelbrechung, die beim Heben des Mikroskopes die Mitte bald dunkel, bald hell zeigten, also aus ölartiger Flüssigkeit bestanden, von anderer Lichtbrechung als die Umgebung. In junger Schwefellösung zeigten dieselben Brown'sche Molecularbewegung, in alter Schwefellösung lagen sie ruhig.

Frische *α*-Schwefellösung zeigte mit der Mohr'schen Waage ein specifisches Gewicht von 0,9996 bei 26°, während das des Wassers für gleiche Temperatur 0,9968 ist.

Legt man zwei Glasröhrchen von 8 × 1 mm mit frischer *α*-Schwefellösung unter ein Deckglas auf einen Objectträger und bringt Wasser unter das Deckglas, so fliesst die *α*-Schwefellösung in das Wasser und bildet eine gallertartige Masse, in deren flüssigen einfach brechenden Wänden zahlreiche runde Linsen von 0,0005 mm eingelagert sind.

Die *α*-Schwefellösung besteht aus ölartiger wasserarmer Schwefellösung *A*, in der wasserreiche Schwefellösung *B* wegen der Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze beider Flüssigkeiten Kugeln, Blasen und Schaumzellen bildet.

Wurde Schwefellösung in einem Spiegelglastrog mit elektrischem Bogenlicht beleuchtet, so war das normal zu den beleuchtenden Strahlen diffus reflectirte Licht unpolarisirt bei

frischer α-Schwefellösung. Das diffus reflectirte Licht war parallel der Reflexionsebene polarisirt bei alter, nach Verlauf einiger Tage geklärter α-Schwefellösung, und teilweise senkrecht zur Reflexionsebene polarisirt bei sehr verdünnter Lösung, welche durch Einfliessen von α-Schwefellösung aus einer engen Heberöffnung in Wasser hergestellt war.

In einem Spiegelglastrog von $10 \times 10 \times 1$ cm mit der Methode des § 30 untersucht, gaben verschiedene Stellen der trüben Lösung eine Aureole von 15—20 cm Breite mit rotem Licht, was einer mittleren Grösse der schwebenden Schwefelteilchen von 0,011—0,017 mm entspricht.

Nach 12 Stunden war die Flüssigkeit oben klar, unten trübe mit mehreren horizontalen, 2 mm hohen Schichten in der trüben Flüssigkeit. Mit Sonnenlicht beleuchtet verschwinden diese klaren Schichten. Die Oberfläche der gleichmässig trüben Flüssigkeit erschien gehoben und senkte sich wieder nach Aufhören der Belichtung. Es rührt dies, wie die analoge Erscheinung bei Kieselsäurelösungen (§ 31), von unsichtbaren Gasbläschen her, welche an den schwebenden Schwefelteilchen haften und wie ein Cartesianischer Taucher sich in bestimmter Tiefe unter der Flüssigkeitsoberfläche einstellen.

Die Grenzfläche der klaren und trüben Flüssigkeit war eben, an den Seiten abwärts gebogen. Am Morgen, nach längerem Verweilen im Dunklen, an den Seiten gehoben und durch zwei schräge *Ebenen* begrenzt.

Nach 24 Stunden erschien im durchgehenden Licht gegen dunklen Hintergrund der obere Teil der Flüssigkeit klar, darunter gelbgrün. Nach 48 Stunden folgten sich von oben nach unten die Farben blau, gelbgrün, gelb, orange, violettrot, blauviolett. Dabei war die gelbgrüne Farbe nach dem Boden der Flüssigkeit fortgerückt. Nach drei Tagen waren keine Farben mehr wahrzunehmen, die Flüssigkeit erschien klar.

Diese Färbung rührte her von schwebenden Teilchen von ölartiger Flüssigkeit und von Schwefel, die kleiner als eine Lichtwelle waren, sehr langsam sanken und Farben zeigten, wie die Wolken des Abendhimmels nach Sonnenuntergang.

An der Glaswand, auf der Lichtseite des Troges, hatten sich grosse Schaumflocken von 0,3 mm und zahlreiche kleine Schaumflocken von 0,03 mm oder Linsen oder leuchtende

Pünktchen von 0,03—0,003 mm Durchmesser angesetzt. Die zuerst an der Glaswand haftenden Linsen waren einfach brechend und bestanden aus ölartiger wasserarmer Schwefellösung *A*. Später zeigten sich in den Flocken und Linsen zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen doppeltbrechende Krystalle und doppeltbrechende Teilchen, auf Schaumwänden verteilt. Die kleinen Flocken und Linsen lagen vielfach auf Kreisbogen von 0,2 mm Durchmesser mit Neigungswinkeln von 120° und fehlten in der Nähe der grösseren Schaumflocken auf Flächen von 0,06—0,1 Durchmesser, während sie sonst mit 0,002—0,01 mm Abstand gleichmässig über die Glaswand verteilt lagen. Die Flocken waren um so reichlicher auf der Glaswand verstreut, je näher sie dem Boden des Troges waren. Am Boden lagen sie an der dem Lichte zugekehrten Trogwand in einer 1 mm hohen Schicht angehäuft. In der Nähe von Kritzen hatten sich die Flocken zu beiden Seiten besonders reichlich angesetzt.

Eine kleine runde Linse von 0,02 mm Durchmesser aus einfach brechender Substanz zeigte vier radiale Röhren, wie die Zellen aus ölartiger Kieselsäure (Fig. 86, *b*, § 64).

Wurde die frische α-Schwefellösung in einen kleineren Glastrog von 5,5 × 3,5 × 1 cm gegossen, ein langer Objectträger mit frischen Diamantstrichen eingeschoben und an der Trogwand auf der Lichtseite durch Capillarkraft festgehalten, so setzten sich an dem Objectträger viele kleine Linsen ölartiger Flüssigkeit von 0,0005 mm fest. An den Rändern der Diamantstriche lagen grössere Schwefelbrocken oder aneinander gereihte einfach brechende Schwefelkugeln. Manche Schaumflocken von halbkreisförmiger Gestalt enthielten im Innern runde Linsen, die zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen in allen Azimuten hell erschienen wie kleine Sphärokrystalle (Fig. 113, *a*, *b*). Andere Schaumflocken waren runde Linsen, in welchen kugelförmige Blasen mit doppeltbrechenden Wänden um eine Kernblase in einzelnen Zonen parallel dem Umfang verteilt lagen (Fig. 113. *c*, *d*, *e*). Auch radiale Röhren mit kugelförmigen Enden oder Krystallnadeln oder Röhren, in deren Wänden doppeltbrechende Massen oder aus Kugeln entstandene doppeltbrechende Krystalle lagen (Krystallbüschel, Fig. 113, *f*, *g*, *h*), waren um eine sichtbare oder unsichtbare Kernblase radial

angeordnet und zeigten negative oder positive Doppelbrechung mit optischer Axe normal zum Büschelradius.

Junge α-Schwefellösung klärte sich in frisch vor der Lampe gezogenen Glasfäden weit schneller, als in dem Glastrog, wobei sich ein Netzwerk von erstarrten Schaumwänden am Boden der Glasfäden absetzte.

Diese Erscheinungen sind denen ähnlich, welche ich früher bei der freiwilligen Klärung von Kaolintrübungen (§ 9) oder der Bildung von Calciumcarbonat (§ 35 ff.) beschrieben habe, und erklären sich auf dieselbe Weise, wie jene. Die Flocken

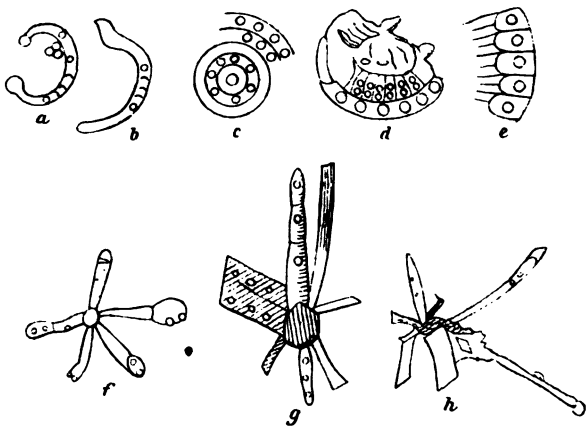


Fig. 118.

liessen, wie die Kaolinflocken (Fig. 5, § 9), deutlich ihre Entstehung aus zusammengeflossenen Schaumwänden erkennen und zeigten positive Photodromie, wie die Flocken von Kaolin und Calciumcarbonat. Sie waren aus den kleinen Kugeln von ölartiger Schwefellösung *A* entstanden durch periodische Ausbreitung sehr kleiner Mengen fremder Flüssigkeit *C* (wässerige Lösung der alkalihaltigen Glaswand) an ihrer Oberfläche. Durch die bei der Ausbreitung erzeugten Flüssigkeitswirbel waren die kleinen Kugeln gegeneinander und gegen die Glaswand getrieben worden und hier hängen geblieben. Die Schwefellösungen der Schaumwände und der Schaumzellen sind dann später erstarrt zu doppeltbrechenden Massen oder Schwefelkrystallen.

Bei weniger starker Beleuchtung setzten sich die Schaumflocken und Krystallbüschel aus der α-Schwefellösung auch auf der Schattenseite der Glaswand ab, aber in geringerer Menge als auf der Lichtseite.

Die positive Photodromie der Flocken bei freiwilliger Klärung kann, wie bei den Kaolintrübungen, in negative Photodromie übergehen bei künstlicher Klärung durch Salzlösungen (vgl. unten).

Die folgenden Versuche erklären sich ebenfalls durch die Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze von wasserarmer Schwefellösung *A* und wasserreicher Schwefellösung *B*.

Eingestreute Stäubchen von Schwefelblumen oder kleine Schwefelkrystalle, welche aus Lösung in Schwefelkohlenstoff an einem Glasfaden angetrocknet und mit diesem in einen Glastrog mit α-Schwefellösung eingeschoben waren, bildeten keine Krystallisationskerne für neue Schwefelkrystalle, wohl weil sie durch wasserreiche Schwefellösung *B* von der wasserarmen Schwefellösung *A* getrennt blieben.

Wässerige Schwefellösung auf Glasplatten eingetrocknet.

In α- und β-Schwefellösung waren unter dem Deckglas einzelne längliche Brocken sichtbar, in welchen Sphärokrystalle von 0,02 mm Durchmesser mit einer Kernblase von 0,004 mm lagen (Fig. 114, *a*). Der Ring ausserhalb der Kernblase zeigte zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen ein dunkles Kreuz (Fig. 114, *b*), mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gypsplatte von λ erscheinen die geraden und ungeraden Quadranten verschieden gefärbt (Fig. 114, *c*). Es waren schöne Sphärokrystalle (2. d. § 42) mit negativer Doppelbrechung und optischer Axe parallel dem Radius. Der längliche Brocken zeigte ebenfalls negative Doppelbrechung mit optischer Axe normal zur Längsrichtung.

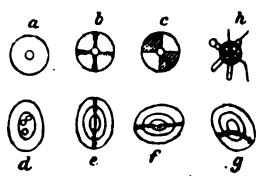


Fig. 114.

Nach dem Verdampfen des Wassers waren runde und elliptische Linsen sichtbar, in deren Innerm kleine runde Blasen von 0,001 mm lagen. Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen erschien ein Teil der Linsen oder aneinander gebackenen Kugeln einfach brechend mit grösserer Lichtbrechung als die

Umgebung, bestand also wohl aus flüssigem (wasserhaltigem?) Schwefel, wie die oben erwähnten kleinen Kugeln von 0,0004 mm. Daneben lagen Krystallbüschel mit Krystalltafeln, geraden und gekrümmten Krystallnadeln, die um eine Kernblase radial angeordnet waren (Fig. 113, *h*). Die gebogenen Krystallnadeln enthielten verschieden orientirte, schwach doppeltbrechende Massen mit optischer Axe normal zur Oberfläche, bestanden also aus aneinander gereihten Schaumzellen mit doppeltbrechenden Wänden. Die geraden Krystallnadeln zeigten Querwände oder gleich orientirte doppeltbrechende Massen, die aus kleinen kugelförmigen Blasen oder aus Schaumwänden sich abgeschieden hatten. Auch einzelne Sphärokrystalle von 0,015 mm mit negativer oder indifferenter Doppelbrechung (II. d. u. b. § 42) waren sichtbar, mit einzelnen grösseren Blasen im Innern (Fig. 114 *d*).

Eine elliptische Linse zeigt zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen zwei dunkle Ringe und eine dunkle Linie parallel der langen Ellipsenaxe, wenn diese parallel dem Hauptschnitt des Polarisators oder Analysators im Azimut 0° oder 90° stand (Fig. 114, *e*, *f*). Lag die Ellipsenaxe im Azimut 45°, so lief eine dunkle Curve (Hyperbel?) über die elliptischen Ringe (Fig. 114, *g*). Mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gypsplatte von λ waren keine Polarisationsfarben sichtbar. Die elliptische Linse war also aus Schaumzellen complicirt aufgebaut.

Ausserdem waren Schaumbrocken von 0,12 mm Länge sichtbar mit Einschnürungen, Anschwellungen, Astlöchern und verschieden orientirten, doppeltbrechenden Massen, welche auf Kugelflächen, Schaumkanten oder auf schraubenförmig gewundenen Röhren verteilt lagen.

Die Krystalle waren zum Teil rhombische Schwefelkrystalle, zum Teil, besonders an den Krystallbüscheln, monokline Schwefelkrystalle, an denen kleine runde Löcher oder Linsen und kreisbogenförmige Querstreifen die Herkunft aus Schaumzellen erkennen liessen (wie Fig. 113, *g*, *h*).

Nach weiterem Eintrocknen waren die kleinen Sphärokrystalle von 0,015 mm verschwunden, und neben den Krystallbüscheln waren grosse Sphärokrystalle von 0,8 mm sichtbar, in welchen doppeltbrechende Blättchen mit Löchern von 0,025 mm radial oder fächerförmig um eine Kernblase herumlagen. Bei

starker Vergrösserung waren in diesen Blättchen zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen viele helle Linsen von 0,0003 mm zu erkennen, die in grösseren Schaumkammern gleich orientirt waren, mit optischer Axe parallel dem Radius des Sphärokrystalles. Die hellen Linsen waren auf Kreisbogen verteilt. Mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gypsplatte von λ traten die einzelnen Schaumkammern durch verschiedene Färbung noch deutlicher hervor, oft als radiale Röhren mit Anschwellungen und Einschnürungen, wie bei den Sphärokrystallen von Calciumcarbonat (Fig. 46, § 35 und Fig. 49, *b*, § 37).

Wässerige Schwefellösung auf Quecksilber eingetrocknet.

Lässt man α-Schwefellösung auf Quecksilber eintrocknen, so erhält man dünne Lamellen ohne Randfalten. Aber beim Eintrocknen scheiden sich kleine Kugeln von 0,12—0,15 mm Durchmesser ab, die 0,3 mm voneinander abstehen, oder gewundene Röhren, oder dünne Rippen normal zum Rande, die später noch weiter eintrocknen.

Vor dem Objectiv eines Polarisationsmikroskopes wurde mit Wachs ein Deckglas befestigt, das unter 35° gegen die Verticale geneigt war. Das Mikroskop wurde auf die eingetrocknete Lamelle auf dem Quecksilber eingestellt, welche mit dem vom Deckglas reflectirten, linear polarisirten Licht beleuchtet war wie eine Krystallplatte auf dem belegten Spiegel eines Nörremberg'schen Polarisationsapparates. Die aus α-Schwefellösung eingetrocknete Lamelle depolarisirte das Licht und zerstörte die Farben einer gleichzeitig eingeschalteten Gypsplatte von λ, bestand also aus kleinen, verschieden orientirten, doppeltbrechenden Krystallen. Beim Anstossen zersprang die Lamelle und zeigte mehrere gekrümmte Sprünge, die den Rand und andere Sprünge mit Neigungswinkeln von 90°, in einzelnen seltenen Fällen auch mit Winkeln von 120° und 45° trafen.

Es hatten sich also beim Eintrocknen Blasen und mehrere Schaumwände aus ölartiger wasserarmer Schwefellösung *A* gebildet. Die Schaumwände hatten sich an den schon erstarrten Rand oder an früher erstarrte ältere Schaumwände normal angesetzt, bei weiterem Eintrocknen anders zusammengezogen als die Umgebung und damit die Entstehung der Sprünge an ihrer Oberfläche eingeleitet.

Mit einem Deckglas vom Quecksilber abgehoben, zerreisst die eingetrocknete Schwefellamelle. Das Quecksilber haftet an einzelnen Stellen derselben, die normal zu den Sprüngen stehen, an denen also auch wasserarme Schwefellösung *A* sich abgeschieden hatte. Bei starken Vergrösserungen erkennt man runde Linsen von 0,03—0,0015 mm in der Lamelle verteilt, aus durchsichtiger, einfach brechender Substanz von grösserer Lichtbrechung als die Umgebung. Die runden Linsen liegen oft auf Kreisbogen nebeneinander oder hängen aneinander. Andere Linsen enthalten gleich oder verschieden orientirte doppeltbrechende Massen, die zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen hell erscheinen, also aus flüssigen Linsen abgeschiedene Krystallmassen sind. An anderen Stellen lag ein Netzwerk von doppeltbrechenden Dendriten in einfach brechender Grundmasse. Die hellen Pünktchen lagen auf den Wänden von Schaumzellen und deformirten Schaumkugeln verteilt.

Röhrchen-Methode.

Eisenchloridlösung (1,004) bez. *α-Schwefellösung* wurde in hohlen Glasfäden aufgesogen, die Glasfäden einseitig zugeschmolzen, mit dem Glasmesser gerade abgeschnitten und je zwei Glasfäden nebeneinander auf einen Objectträger unter ein Deckglas gelegt. Unter das Deckglas wurde dann α-Schwefellösung bez. $FeCl_3$-Lösung gebracht. Die α-Schwefellösung

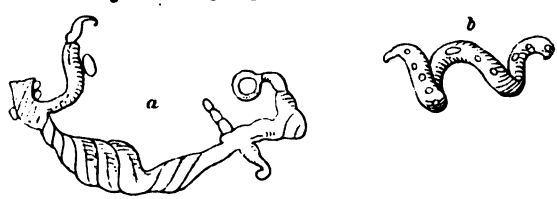


Fig. 115.

floss aus dem Glasfaden in die $FeCl_3$-Lösung unter dem Deckglas ein und bildete hier eine gallertartige Masse mit schraubenförmig gewundenen Röhren und Schaumflocken, in deren Wänden runde Linsen, doppeltbrechende Teilchen und Krystallbüschel verteilt waren. In den Glasfäden mit $FeCl_3$-Lösung wanderte die α-Schwefellösung aufwärts, in 24 Stunden um 18 mm, und bildete Röhren mit nebeneinander liegenden Schraubenwindungen (Fig. 115, *a*).

Wurden Glasfäden mit K_2CO_3-*Lösung* unter einem Deckglas mit *β-Schwefellösung* zusammengebracht, so bildeten sich schraubenförmige Röhren mit Schaumzellen im Innern (Fig. 115, *b*).

Zwei Glasröhrchen von 8 × 1 wurden mit *Schwefelkohlenstoff* gefüllt, nebeneinander unter ein Deckglas auf einen Objectträger gelegt, und unter das Deckglas β-Schwefellösung gebracht. Ein Teil des Schwefelkohlenstoffs floss in die Schwefellösung und bildete dort runde Tropfen. Während die kleinen durchsichtigen, in der Flüssigkeit zahlreich verteilten Schwefelkugeln 0,001 mm Durchmesser hatten, lagen nach einiger Zeit in der Nähe des Schwefelkohlenstofftropfens viel grössere Tropfen von flüssigem Schwefel von 0,01—0,05 mm Durchmesser. Der in Wasser schwach lösliche Schwefelkohlenstoff hatte sich an der Oberfläche der kleinen ölartigen Schwefelkugeln ausgebreitet, Ausbreitungswirbel erzeugt und durch periodisch wiederholte Ausbreitung die kleinen Schwefelkugeln zu grösseren Schwefelkugeln oder Tropfen vereinigt. Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen waren in der Schwefellösung unter dem Deckglas kleine helle Pünktchen, doppeltbrechende Schwefelkrystalle, sichtbar, die auf unsichtbaren kreisförmigen Schaumkanten verteilt lagen.

Künstliche Flockung in Probirröhrchen.

Wurde α-Schwefellösung in der oben (§ 6, Fig. 2) beschriebenen Weise in Probirröhrchen über Eisenchloridlösung (1,004) oder Aluminiumsulfatlösung (1,032) oder über Schwefelkohlenstoff geschichtet, oder auf die Schwefellösung Terpentinöl gegossen, oder in einem Probirröhrchen ohne jeden Zusatz sich selbst überlassen (was mit 0-Lösung bezeichnet werden soll), so war nach einem Tage die Schwefellösung in den Probirröhrchen oben am klarsten. In der Schwefellösung ohne Zusatz waren gegen dunkeln Hintergrund zwei hellere Schichten von 2 mm Höhe sichtbar. Nach 4 Tagen hatten sich an der Schattenseite der Glaswand viele durchsichtige, einfach brechende Linsen von 0,002—0,02 mm mit grösserer Lichtbrechung als die Umgebung angesetzt, oder Krystallbüschel, um eine Kernblase radial gelagerte doppeltbrechende Krystalle. Zum Teil erschienen die Krystalle nur an der Spitze doppeltbrechend und war der doppeltbrechende Teil durch einen gegen die Kernblase concaven Kreisbogen begrenzt.

Nach einem Tage hatten sich die Schaumflocken am Boden und der Seitenwand der Probirröhrchen angesetzt. Die Reihenfolge der flockenbildenden Flüssigkeiten war, wenn man von der klarsten zur trübsten Schwefellösung fortschreitet

$FeCl_3$ (1,004) > S_2C > 0-Lösung > $^1/_{10}$ $Al_2(SO_4)_3$ (1.082) > Terpentinöl.

Aehnliche Erscheinungen und dieselbe Reihenfolge der klärenden Substanzen erhielt ich mit $^1/_{10}$ Schwefellösung, mit zehnmal grösserem Wassergehalt.

Unter Terpentinöl wurde die Schwefellösung mit der Zeit immer trüber.

An der Schattenseite des Probirröhrchens mit $^1/_{10}$ α-Schwefellösung über $FeCl_3$-Lösung hatten sich viele kugelförmige Schaumflocken festgesetzt, die, mit Sonnenlicht beleuchtet, im Innern viele feine, leuchtende Kügelchen von 0,001 mm zeigten. Diese Kügelchen lagen auf unsichtbaren Schaumwänden mit Neigungswinkeln von 120° oder auf den Wänden von Schaumkammern von 0,04—0,05 mm Durchmesser. In den Schaumflocken waren auch aneinander gebackene kleine runde Blasen zu erkennen oder hohle Röhren von 0,15 × 0,015 mm, in deren Wandung ebenfalls leuchtende Pünktchen auf unsichtbaren Schaumkanten verteilt lagen.

Am Boden desselben Probirröhrchens mit $FeCl_3$-Lösung hatte sich ein Teil der Flocken als orangefarbene, gallertartige Masse abgesetzt. Mit einem hohlen Glasfaden aufgesogen und unter einem Deckglas in Wasser untersucht, zeigte die Gallerte Schaumzellen ohne Doppelbrechung mit Wänden von allen möglichen Neigungswinkeln und kegelförmige Röhren mit Anschwellungen. Nach einer Woche zeigte die Gallerte in dem Glasfaden viele kleine doppeltbrechende Teilchen, kugelförmige Sphärokrystalle mit Schaumzellen, welche parallel dem Radius und parallel dem Umfang angeordnet waren und deren Wände doppeltbrechende Teilchen enthielten. Auch viele Krystallbüschel mit Kernblase waren sichtbar.

In einer anderen Versuchsreihe wurde α-Schwefellösung in dem Probirröhrchen über andere Salzlösungen geschichtet. Nach 4 Tagen hatten sich Flocken gebildet, die Schwefellösung erschien klarer. Die Salzlösungen, nach ihrer klärenden Kraft geordnet, hatten folgende Reihenfolge:

K_2CO_3 > Na_2CO_3 > KCl > $CaCl_2$ > NaCl > 0-Lösung.

Schaumflocken und durchsichtige Linsen ölartiger Flüssigkeit von 0,002—0,004 mm mit grösserer Lichtbrechung als die Umgebung hatten sich in allen Probirröhrchen auf der Schattenseite festgesetzt. In einzelnen Probirröhrchen sassen die Linsen ölartiger Flüssigkeit auf den Rissen der Glasoberfläche.

Bei einer Versuchsreihe mit $^1/_1$ α-Schwefellösung und $^1/_{10}$ Normallösungen von $FeCl_3$, $Al_2(So_4)_3$, SO_4H_2, ClH, K_2SO_4, K_2CO_3, NaCl mit Zuckerlösung (1,004), Schwefelkohlenstoff und einem Probirröhrchen ohne jeden Zusatz erschienen alle Röhrchen nach 1 oder 2 Tagen ähnlich geklärt. Die Flocken hatten sich an der Schattenseite der Glaswand festgesetzt, und waren teilweise zu Boden gesunken.

Bei einer zweiten Versuchsreihe mit $^1/_{10}$ α-Schwefellösung mit zehnmal grösserem Wassergehalt war die Reihenfolge derselben Flüssigkeiten, wenn man von der klarsten zur trübsten Lösung fortschreitet, nach 2 Tagen

$$Al_2(SO_4)_3 > NaCl > SO_4H_2 > CS_2 > FeCl_3 > K_2SO_4 > Na_2CO_3 > 0\text{-Lösung} > K_2SO_4 > ClH.$$

Hier hatten sich keine Flocken an den Seitenwänden, sondern nur am Boden der Probirröhrchen angesetzt.

Bei einer dritten Versuchsreihe mit $^1/_1$ α-Schwefellösung war nach 2 Tagen die Reihenfolge der klärenden Flüssigkeiten (wieder $^1/_{10}$ Normallösungen)

$$FeCl_3 > NaCl > K_2SO_4 > 0\text{-Lösung} > Al_2(SO_4)_3$$

und die Flocken hatten sich auf der Lichtseite der Probirröhrchen angesetzt.

Die gebildeten Schaumflocken zeigten also bald positive, bald negative Photodromie und die Reihenfolge der klärenden Flüssigkeiten wechselte bei den einzelnen Versuchsreihen.

Die α-Schwefellösungen sind schwer in gleicher Beständigkeit herzustellen. Vielleicht hat die Beleuchtung darauf Einfluss.

Es scheint, dass eine Ursache die Flocken nach der Lichtseite, eine andere Ursache nach der Schattenseite hintreibt, dass bald die erste, bald die zweite überwogen hat,

bald sich beide aufgehoben haben. Ob die Stärke und Art der Beleuchtung bald die positive, bald die negative Photodromie überwiegen liessen, müssen weitere Versuche entscheiden.

Hebermethode.

Lässt man aus einer Heberöffnung von 0,3 oder 0,7 mm in der oben § 26, Fig. 17 beschriebenen Weise frische *α-Schwefellösung* in einen Glastrog von 10 × 2,5 × 2,5 cm mit *Wasser* einströmen, so hat der weissliche Strahl 2 mm unter der Ausflussöffnung schon doppelten Durchmesser, ändert dann längere Zeit seine Dicke nicht mehr, und läuft unten in einen Wirbel aus, der sich langsam senkt, verlängert und erweitert (Fig. 116, *a*, *b*). Bei längerem Einströmen bildet der einfliessende Strahl Anschwellungen, um so schneller und stärker, je kleiner die Heberöffnung ist. Zuweilen zeigte der einfliessende Strahl statt der Anschwellungen auch lange Schraubenwindungen, deren Ganghöhe oben 3 cm betrug und nach unten abnahm. Am Boden des Troges lagerte sich eine weissliche gallertartige Schaummasse ab, deren Höhe nach 12 Stunden noch 4 mm betrug und nach 24 Stunden aufgelöst und verschwunden war. Dieselbe bestand, wenn sie mit einem hohlen Glasfaden aufgesogen und unter einem Deckglas mit untergelegtem Deckglasstreifen bei sehr starker Vergrösserung untersucht wurde, aus kleinen ölartigen Linsen von 0,001—0,0001 mm, Schaummassen, aneinander gebackenen Blasen und Tropfen, Röhren mit Schraubenwindungen und Anschwellungen, mit einfach oder doppeltbrechendem Inhalt. In letzterem Fall waren die doppeltbrechenden Massen eines Tropfens oder einer Schaumzelle gewöhnlich gleich orientirt.

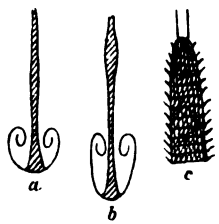


Fig. 116.

Die *α*-Schwefelsäure hat also an der Grenze mit Wasser eine Oberflächenspannung und nimmt von aussen Wasser durch Diffusion auf. Sie besteht aus wasserarmer Schwefellösung *A* und wasserreicher Schwefellösung *B* von grösserem specifischen Gewicht als Wasser.

Bei Erschütterungen zerfiel der einfliessende Strahl unter der Heberöffnung in viele einzelne Schichten von der Form ineinander gesetzter Becher oder Schüsseln (Fig. 116, *c*).

Fliesst aus einem Heberrohr eine Lösung von *schwefliger Säure* in eine Mischung von α-Schwefellösung und *Schwefelwasserstoffwasser*, so bildet der einfliessende Strahl langgestreckte Wellenlinien mit einem nach oben offenen Wirbelkopf am unteren Ende. Die Oberflächenspannung an der Oberfläche des einfliessenden Strahles ist an den concaven Stellen grösser als an den convexen. Nach 2 Stunden hatten sich am Boden des Glastroges lang gestreckte, verticale, birnförmige Blasen gebildet, mit specifisch leichterer Flüssigkeit gefüllt, und mit einer dünnen Haut ölartiger Schwefellösung bekleidet, durch welche Wasser nach dem Innern der Blase diffundirt war, und deren Volumen vergrössert hatte.

Ich füllte β-Schwefellösung, welche noch etwas *Schwefelammonium* enthielt, in einen Glastrog von $10 \times 10 \times 1$ cm und liess aus einer Heberöffnung von 0,5 mm *verdünnte Salzsäure* in die Schwefellösung fliessen, während der Glastrog an einem von der Sonne beschienenen Fenster stand. Es bildeten sich nach einigen Stunden zahlreiche Schaumflocken, welche sich teilweise an der Lichtseite der Glaswand ansetzten, teils zu Boden sanken, teils von den darin verteilten Luftblasen getragen wie Cartesianische Taucher in einer Horizontalebene schwebten. Die gelben Schaumflocken am Boden lagen auf der Lichtseite 4 mm hoch, auf der Schattenseite 1 mm hoch, zeigten also stark ausgesprochene positive Photodromie, wie die Silberteilchen beim Versilbern des Glases (vgl. § 18).

Lässt man aus einer Heberöffnung von 0,3—0,6 mm *α-Schwefellösung* 15 Secunden lang in einen Glastrog von $10 \times 2{,}5 \times 2{,}5$ cm einfliessen, in welchem gleich hohe Schichten *Zuckerlösung* vom specifischen Gewichte 1,002, 1,001, 1,0005, 1,0002, 1,0001 und 1,00005 übereinander gelagert sind, so nimmt der Durchmesser des einfliessenden Strahles schnell zu. Nach wenigen Minuten hat sich ein 6 mm dicker, weisslicher Sack mit Anschwellungen, Einschnürungen und kugelförmigem Ende gebildet (wie Fig. 25, *b*, § 28), der nach einer weiteren Viertelstunde in 50—100 feine wellenförmige Strahlen mit kugelförmigen Tropfen am unteren Ende zerfällt. Nach

12 Stunden waren die weisslichen Strahlen und Tropfen aufgelöst.

Schichtete ich in einem Glastrog wässerige Lösungen von *Eisenchlorid* oder *Kaliumsulfat* vom specifischen Gewichte 1,0008, 1,0004, 1,0002, 1,0001 und 1,00005 in gleich hohen Schichten übereinander und liess α-Schwefellösung aus einer Heberöffnung von 0,7 mm in die oberste Salzlösung einsfliessen, so hatte der weissliche Strahl schon mehrere Millimeter unter der Ausflussöffnung einen Durchmesser von 1,2 mm. Längs des Strahles entstanden Anschwellungen von 5—8 mm Länge und 2 mm Durchmesser. Liess ich den Strahl 30 Secunden einfliessen, so entstand ein weisslicher Sack mit Anschwellungen oder Schraubenwindungen (Fig. 117, *a*), der nach kurzer Zeit in viele einzelne weisse Strahlen mit Anschwellungen und weissen Tropfen am unteren Ende zerfiel. Die Strahlen wurden, wenn sie in der Nähe der Trogwand einflossen, von dieser scheinbar abgestossen.

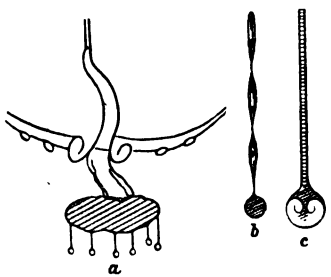


Fig. 117.

Strömte frische *α-Schwefellösung* in einen Glastrog mit übereinander geschichteten *Salzlösungen* von $FeCl_3$ oder K_2SO_4 vom specifischen Gewicht 1,004, 1,002, 1,001, 1,0005 und 1,0002 15 Secunden lang aus einer Heberöffnung von 0,3 bis 0,7 mm ein, so bildete sich ein weisslicher kegelförmiger Strahl, dessen Durchmesser schnell zunahm, mit klarem, glockenförmigem Wirbel am unteren Ende. Der Wirbel bildete dann eine gewundene ebene Schraubenfläche oder eine Glocke oder einen ringförmigen Schlauch, deren Grösse allmählich zunahm, während sie in der Salzlösung zu höheren Schichten mit geringerer Dichtigkeit emporstiegen. Der Inhalt der von einer ölartigen Haut bekleideten Glocke oder ringförmigen Röhre nahm mit Diffusion von aussen Wasser auf und wurde dadurch specifisch leichter. Das Gleiche that die schraubenförmige Haut ölartiger Flüssigkeit. Die Erscheinungen haben grosse Aehnlichkeit mit denjenigen, welche ich bei der Bildung von Niederschlagmembranen aus Ferrocyankupfer etc. (§ 25 ff.) beobachtet habe.

Je nach der Geschwindigkeit der einströmenden Schwefellösung dringt dieselbe verschieden tief in die Salzlösung ein, wird an der Grenze von zwei verschieden dichten Salzlösungen teils reflectirt, teils breitet sie sich an dieser Grenze zu einem pilzförmigen Gebilde aus, aus dessen Basis dann zahlreiche weisse Fäden mit kugelförmigen Tropfen am unteren Ende langsam herabsinken (Fig. 117, *a*). Längs der Fäden bilden sich Anschwellungen, in deren Mitte die Flüssigkeit schneller abwärts fliesst als an der Oberfläche (Fig. 117, *b*). Bei starker Vergrösserung erkennt man in den Anschwellungen und Tropfen zuweilen Wirbelbewegungen (Fig. 117, *c*). Gewöhnlich sieht man in den sehr langsam sinkenden Strahlen und Tropfen bei reflectirtem Licht viele kleine, weisse Körnchen und Tropfen von 0,0005 mm, welche auf unsichtbaren Schaumwänden mit Randwinkeln von 120° liegen. Die Schaumwände umhüllen geschlossene Schaumzellen, deren Volumen an der Oberfläche der Tropfen grösser ist, als im Innern. Die Schaumzellen lösen sich allmählich in der umgebenden Flüssigkeit auf und die weissen Körnchen steigen in den Strahlen in die Höhe, bestehen also auch aus sehr kleinen Schaumzellen mit unsichtbaren Wänden, die aufquellen, indem sie durch Diffusion Wasser aufnehmen, ihr Volumen vergrössern und specifisch leichter werden.

Die Photographie (Figg. 118 a u. 118 b) giebt ein Bild der Strahlen von *α-Schwefellösung* mit Anschwellungen und Tropfen am unteren Ende in *K_2SO_4-Lösung* 20 und 30 Minuten nach dem Einströmen der α-Schwefellösung. Die Schraubenwindungen sind dabei im oberen Teile der Strahlen gut zu erkennen.

Die Erscheinungen verliefen ähnlich bei Lösungen von Zucker, $FeCl_3$ und K_2SO_4. Die Strahlen mit Tropfen und Anschwellungen bilden sich aber bei Zuckerlösung am langsamsten, bei K_2SO_4-Lösung am schnellsten aus.

Die Bildung der vielen dünnen Strahlen mit Anschwellungen und kugelförmigen Tropfen ist analog der Abspaltung von Tausenden von Oelkugeln in einer verdünnten Sodalösung oder der freiwilligen Bildung einer Oelemulsion, welche ich[1])

1) G. Quincke, Pflüger's Arch. 19. p. 136. 1879.

1879 erklärt habe durch periodische Ausbreitung. Die Erklärung beider Erscheinungen ist dieselbe.

Häufig biegt sich der einfliessende Strahl von Schwefellösung abwechselnd in Verticalebenen, die parallel der ersten oder zweiten Diagonale des quadratischen Glastroges liegen. Oder die fallenden Tropfen am unteren Ende der weisslichen Strahlen bildeten in dem flachen Glastrog von $10 \times 10 \times 1$ cm wieder normal zur Trogwand zwei neue Strahlen

Fig. 118a.

Fig. 118b.

mit Wirbelköpfen. Aus jedem neuen Strahl entstanden dann wieder parallel zur Trogwand zwei andere Strahlen u. s. f. Beim Abwärtssinken verbreiterten sich die Strahlen und viele kleine Körnchen stiegen in denselben aufwärts.

Sehr verdünnte α-Schwefellösung gab direct unter der Heberöffnung kugelförmige Blasen, die rasch anschwollen und

das Bestreben hatten, in die Höhe zu steigen (Fig. 119, *a*, *b*). Die ölartige Haut an der Aussenfläche der einströmenden Schwefellösung liess das mit Diffusion von aussen eindringende Wasser schneller nach innen gelangen, als bei concentrirter Lösung; war also dünner, als bei dieser.

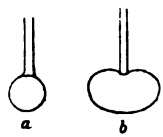


Fig. 119.

Nach längerem Einströmen von α-Schwefellösung bilden sich Schaumflocken, welche nicht mehr aufgelöst werden, sich auf der Schattenseite der Glaswand ansetzen oder am Boden des Glastroges ansammeln. Die Flocken können am Boden auf der Schattenseite mehrere Millimeter höher liegen, als auf der Lichtseite, und bilden eine gelbe Gallerte, in deren einfach brechenden Schaumwänden kleine dunkelbraune Linsen ohne Doppelbrechung oder einzelne doppeltbrechende Krystallbüschel verteilt liegen.

Liess ich umgekehrt aus einer Heberöffnung von 0,2 mm $FeCl_3$-Lösung (1,004) in klare 8 Tage alte α-Schwefellösung einfliessen, so entstand ein kegelförmiger Schlauch mit Schraubenwindungen, der nach 40 Secunden den Boden des Glastroges berührte, schon wenige Millimeter unter der Heberöffnung einen fünfmal grösseren Durchmesser hatte, später bis zu 3 mm anschwoll und dann in einzelne Strahlen mit Wirbelköpfen zerfiel, die wieder Doppelstrahlen mit Wirbelköpfen bildeten und sich in der umgebenden α-Schwefellösung auflösten.

Die klare Lösung trübte sich nach einigen Tagen unter dem Einfluss des Lichtes und setzte zahlreiche braungelbe Schaumflocken mit einfach oder doppeltbrechenden Wänden, oder doppeltbrechende Krystalle an der Schattenseite des Glastroges ab, die auf geraden und kreisförmigen Schaumkanten mit allen möglichen Neigungswinkeln verteilt lagen, also aus flüssigen unsichtbaren Schaumwänden mit verschiedener Oberflächenspannung sich abgesetzt hatten.

Floss sehr verdünnte $FeCl_3$-Lösung (1,0018) aus einer Heberöffnung von 0,4 mm in klare alte α-Schwefellösung ein, so schwoll der einfliessende Strahl schnell zu einem Schlauch von 2,5 mm Durchmesser und einer kugelförmigen Blase von 5 mm am unteren Ende an, die in wenigen Secunden sich vergrösserte, in die Höhe stieg und zwei neue kugelförmige Blasen bildete, die zerfielen und sich auflösten. Dieselbe

$FeCl_3$-Lösung bildete in alter klarer sehr verdünnter Schwefellösung, die von den gebildeten Schwefelflocken abgegossen war, einen geraden kegelförmigen Strahl, der unten 1,4 mm breit war, in einen 8 mm breiten glockenförmigen Wirbelkopf auslief und am Boden des Troges sich ausbreitete. Nach einiger Zeit hatte sich am Boden des Glastroges eine gelbe klare Flüssigkeit angesammelt. Dieselbe schien mit einer dünnen Oelhaut bekleidet, vergrösserte ihr Volumen und verwandelte sich nach einigen Tagen unter Volumabnahme (also Wasserabgabe) in eine gelbe Gallerte mit vielen Schaumzellen, in deren dünnen Wänden ölartige Linsen, braune Körnchen und sehr kleine doppeltbrechende Krystalle verteilt lagen. Einzelne Platten und kugelförmige Flocken enthielten viele kleine runde Blasen mit einfach oder schwach doppeltbrechenden Wänden.

Concentrirte $FeCl_3$-Lösung gab beim Einfliessen in α-Schwefellösung dünne Schläuche von 0,1 mm Durchmesser mit mehreren Schraubenwindungen an einzelnen 5—10 mm voneinander entfernten Stellen und dazwischen langgestreckte Anschwellungen von 0,2 mm, von ähnlichem Charakter, wie wir sie später bei Leimtannatzellen wiederfinden werden. Dieselben lösten sich auch in der umgebenden Flüssigkeit auf.

Die durch $FeCl_3$-Lösung gebildeten Schwefelflocken zeigten sehr deutlich negative Photodromie, setzten sich an der Glaswand auf der Schattenseite des Troges fest.

Diese Versuche lehren, dass wasserreiche Schwefellösung *B* auch noch nach längerer Zeit in der colloidalen Schwefellösung in beträchtlicher Menge vorhanden ist, welche mit verdünnter $FeCl_3$-Lösung eine ölartige Flüssigkeit mit Oberflächenspannung bildet, die den einfliessenden Strahl umhüllt. Da diese dünne ölartige Flüssigkeit sowohl in $FeCl_3$-Lösung, als in wasserreicher Schwefellösung *B* löslich ist, muss sie sich an der Oberfläche der Tröpfchen und Blasen von wasserarmer Schwefellösung *A* ausbreiten, durch periodisch wiederkehrende Ausbreitung und die dadurch hervorgerufenen Ausbreitungswirbel Flocken bilden und die Flocken gegeneinander und gegen die Glaswand treiben. Auf der Schattenseite der Flocken erfolgt die Ausbreitung mit grösserer Energie und treibt dadurch die Flocken nach der Schattenseite hin. Die Schaum-

ände der Schwefelflocken und die darin eingelagerten Linsen ind einfach brechend, bestehen also wahrscheinlich aus noch üssiger wasserarmer Schwefellösung, aus der sich später durch Vasseraufnahme Sphärokrystalle und durch Erstarren oder krystallisiren Krystallbüschel und doppelt brechende Sphärorystalle bilden.

§ 80. *Emulsionen, Trübungen und Flockenbildung. Colloidale ösungen und Gallerte. Gerinnung (Coagulation, Pectization, elation). Quellung.* Die von Graham[1]) mit dem Namen olloide bezeichneten Substanzen wie Kieselsäure, Eisenoxydydrat, Wolframsäure, Molybdänsäure, Ferrocyankupfer, Berner Blau, Leim, Gerbsäure, Eiweiss, Stärke bilden colloidale der falsche Lösungen, diffundiren nicht durch Pergamentapier und gerinnen bei abnehmendem Wassergehalt zu einer üssigen oder steifen Gallerte, deren einzelne Brocken zuammenfliessen können oder diese Eigenschaft nicht besitzen.

Die colloidalen Lösungen sind Emulsionen oder trübe ösungen von ölartiger Flüssigkeit, von wasserarmer in wasserreicher Colloidlösung. Durch Flockenbildung gehen dieselben n Schaum mit flüssigen oder festen Schaumwänden, in flüssige der steife Gallerte über, sie gerinnen oder coaguliren (getiniren).

Eine Emulsion habe ich[2]) eine grosse Anzahl kleiner ugelförmiger Fetttröpfchen genannt, welche in einer wässeigen Flüssigkeit verteilt sind. Gewöhnliche Milch ist eine mulsion.

Mit trüben Lösungen, Trübungen oder Suspensionen habe ch Wasser bezeichnet, in welchem kleine feste oder flüssige eile lange Zeit schweben bleiben oder suspendirt sind. (§ 1.)

Das flüssige Fett und das Wasser einer Emulsion können uch durch andere Flüssigkeiten ersetzt sein. Wasserkügelchen n Oel oder Luft schwebend, Kügelchen von Quecksilber oder eifenwasser in flüssigem Fett schwebend, Oeltröpfchen in eifenwasser schwebend kann man auch als Emulsion beeichnen.

---

1) Th. Graham, Chem. Phys. Res. p. 552. 1876; Phil. Trans. 361. p. 183.

2) G. Quincke, Pflüger's Archiv. 19. p. 129. 1879.

Statt Vollkugeln können kugelförmige Blasen, mit Flüssigkeit gefüllt, in der gleichen Flüssigkeit schweben. Viele kleine Oelbläschen mit Seifenwasser gefüllt, die in Seifenwasser schweben, oder viele Seifenblasen oder viele Wasserbläschen, in Luft schwebend, bilden auch eine Emulsion.

Je kleiner die schwebenden Teilchen sind, um so grösser ist im Verhältnis zur Masse die Oberfläche derselben, um so grösser der Widerstand, den sie beim Emporsteigen oder Sinken in der umgebenden schwereren oder leichteren Flüssigkeit erfahren. Je kleiner die schwebenden Teilchen sind, um so längere Zeit bleiben sie in der umgebenden Flüssigkeit schweben, und um so vollkommener und haltbarer ist die Emulsion oder Trübung.

Eine wesentliche Eigenschaft einer Emulsion ist, dass mehrere schwebende Teilchen sich zu einem grösseren vereinigen können, indem mehrere Kugeln zu einer grösseren Kugel zusammenfliessen oder mehrere Blasenwände zusammenfliessen und aneinander hängende Blasen oder Schaumflocken oder Schaum bilden.

Eine Trübung wird eine Emulsion, wenn die schwebenden Teilchen sich mit einer dünnen ölartigen Flüssigkeitsschicht überziehen und durch periodische Ausbreitung einer anderen Flüssigkeit (§ 4 ff.) Flocken bilden können.

Man kann also sagen: Eine Emulsion ist ein besonderer Fall einer trüben Lösung, wenn die in einer wässerigen Flüssigkeit B schwebenden Teilchen ölartige Flüssigkeit A sind oder mit einer dünnen Haut ölartiger Flüssigkeit A bekleidet sind. Die Grenze der ölartigen Flüssigkeit A und der wässerigen Flüssigkeit B hat eine Oberflächenspannung.

Nach meinen früheren Untersuchungen (§ 1—21) kann eine trübe Lösung Flocken bilden und geklärt werden, solange sie eine Emulsion ist.

Das Zusammenfliessen der Kugeln oder der ölartigen Häute der schwebenden Teilchen ist nicht mehr möglich, sobald die ölartigen Häute der schwebenden Teilchen oder die Schaumwände festgeworden sind. Eine solche trübe Lösung wäre also nicht mehr eine Emulsion, obwohl sie häufig so genannt wird.

Eine Trübung von flüssigen oder mit flüssiger Haut bekleideten schwebenden Teilchen ist eine Emulsion (oder auch *flüssige Emulsion* oder *flüssige Trübung*).

Eine Emulsion oder flüssige Trübung kann Schaumflocken oder Schaum bilden.

Schaum ist eine geflockte Emulsion.

Eine Trübung mit festen schwebenden Teilchen ohne flüssige Haut, die keine Flocken bilden kann, werde ich eine *falsche Emulsion* oder *flockenfreie Trübung nennen.*

Schaum mit erstarrten oder festgewordenen Wänden, welche die mit Flüssigkeit gefüllten Schaumkammern einschliessen, werde ich *festen* oder *erstarrten* oder *steifen Schaum* nennen, im Gegensatz zu dem *flüssigen Schaum* mit *flüssigen Schaumwänden.*

Flocken von flüssigem Schaum, mit flüssigen Schaumwänden, können zusammenfliessen, indem die Wände zusammenfliessen und der flüssige Inhalt der Schaumkammern zusammenfliesst. Sind die Schaumkammern sehr klein und die flüssigen Schaumwände sehr dünn oder unsichtbar, so bilden sie eine *flüssige Gallerte.*

Flocken von festem Schaum, mit festen Schaumwänden, können nicht zusammenfliessen. Sind die Schaumkammern sehr klein, die festen Schaumwände sehr dünn oder unsichtbar, so bilden sie eine *steife Gallerte.*

Die früher[1]) beschriebenen Oelschäume (Myelinformen) und Sphärokrystalle mit grossen und kleinen Schaumkammern und flüssigen oder festen Wänden (§ 22, 27, 35—47) werden flüssige oder steife Gallerte, sobald die Schaumkammern sehr klein oder unsichtbar werden.

Flüssige oder steife Gallerte sind Schaummassen mit flüssigen oder festen Schaumwänden und sehr kleinen oder unsichtbaren Schaumkammern.

Die Schaumkammern einer flüssigen Gallerte können in Wasser oder anderen Flüssigkeiten ihr Volumen vergrössern oder verkleinern, indem durch die flüssigen Schaumwände Wasser nach innen oder aussen tritt durch Diffusion, d. h. die *flüssige Gallerte kann aufquellen oder schrumpfen* (eingehen).

---

1) G. Quincke, Wied. Ann. **35.** p. 578. 1888; **53.** p. 616. 1894.

Gewöhnlich ändern die Schaumkammern am Rande der flüssigen Gallerte ihr Volumen stärker als die Schaumkammern im Innern der flüssigen Gallerte.

Eine *steife Gallerte* mit festen Schaumwänden und *geschlossenen* Schaumkammern kann ihr Volumen nicht verändern in Wasser oder anderen Flüssigkeiten, kann *nicht aufquellen* oder *schrumpfen*, da die festen Schaumwände für Wasser undurchdringlich sind.

Dagegen kann unter besonderen Umständen eine *steife Gallerte* mit festen Schaumwänden und *offenen* Schaumkammern, die durch Querröhren oder Risse in den Wandungen miteinander in Verbindung stehen, ihr Volumen vermehren oder vermindern, wenn die dünnen festen Schaumwände gebogen werden und die Schaumkammern, ohne ihre Oberfläche zu ändern, sich der Kugelgestalt nähern oder von ihr entfernen.

Die Schaumwände einer flüssigen Gallerte werden im allgemeinen gleichwertig sein und gleiche Oberflächenspannung haben, sobald ihre Dicke grösser ist als die doppelte Wirkungsweite der Molecularkräfte, oder grösser als $^1/_5$ Lichtwelle. Dann treffen sich die Schaumwände unter Randwinkeln von 120° in kreisförmigen Schaumkanten. Sind die Schaumwände dünner als die doppelte Wirkungsweite der Molecularkräfte, oder sind sie frühzeitig erstarrt, ehe die durch die Oberflächenspannung geforderte Gleichgewichtslage erreicht war, so können die Randwinkel alle möglichen Werte haben. In letzterem Fall brauchen die frühzeitig erstarrten Schaumwände einer steifen Gallerte nicht kugelförmige Gestalt zu haben und die Schaumkanten keine Kreislinien zu bilden.

Werden die in wässeriger Lösung schwebenden Teilchen sehr klein oder unsichtbar, so geht die Emulsion oder Trübung in eine „falsche“ oder Pseudolösung über.

Die sogenannten Colloide bilden mit Wasser eine colloidale Lösung, eine Mischung einer colloidreichen wässerigen Lösung A mit einer colloidarmen wässerigen Lösung B, mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze von A und B. Die colloidale Lösung ist eine Trübung oder Emulsion von sehr kleinen oder unsichtbaren Teilchen der colloidreichen ölartigen Flüssigkeit A, welche in der colloidarmen wässerigen Lösung B schweben. Die Flüssigkeit A kann Kugeln, Blasen

oder Schaumflocken bilden. Ist die Flüssigkeit *A* sehr klebrig, so nehmen die durch Flüssigkeitsströmungen oder andere Umstände deformirten dünnen Lamellen der ölartigen Flüssigkeit *A* nur langsam die durch die Oberflächenspannung bedingten Gleichgewichtsformen an und können vorübergehend die Form von cylindrischen und kegelförmigen Röhren, mit und ohne Schraubenwindungen, Anschwellungen und Einschnürungen bilden.

Das specifische Gewicht der Trübungen, Emulsionen und colloidalen Lösungen wird durch die mit constanter Geschwindigkeit fallenden oder steigenden Teilchen bestimmt. Der Gefrierpunkt und Siedepunkt der colloidalen Lösungen hängt hauptsächlich von dem Wasser (oder dem Lösungsmittel) ab, aber gar nicht von Natur und Menge der im Wasser oder der colloidarmen Lösung *B* schwebenden Flüssigkeit *A*.

Je kleiner die Oberflächenspannung an der Grenze der beiden Lösungen desselben Colloids ist, je weniger die beiden Lösungen in Dichtigkeit, Lichtbrechung und Viscosität verschieden sind, je kleiner die Teilchen der colloidreichen Substanz sind, die in der colloidarmen wässerigen Lösung schweben, um so mehr wird die colloidale Lösung einer gewöhnlichen wahren Lösung ähnlich sein. Es werden zwischen trüben Lösungen und wahren Lösungen alle Uebergänge existiren.

Im übrigen sind wirkliche und falsche Lösungen nicht zu unterscheiden, sobald die schwebenden Teilchen sehr klein, kleiner als eine halbe Lichtwelle sind.

Solche colloidalen Lösungen werden bei Flüssigkeitsströmungen in ihrem Innern die Formen der dünnen unsichtbaren Lamellen von ölartiger Flüssigkeit *A* ändern, und eine ganz andere innere Reibung oder Viscosität zeigen, als gewöhnliche homogene Flüssigkeiten. Die Erscheinungen werden besonders verwickelt, sobald die Lamellen der ölartigen Flüssigkeit *A* dünner als die doppelte Wirkungsweite der Molecularkräfte sind, die Oberflächenspannung mit der Lamellendicke zunimmt und mit dieser Dicke sich dann die Viscosität der colloidalen Lösung ändert. Im Heidelberger physikalischen Institut sind hierüber Messungen angestellt worden, die an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen.

Die klärende oder flockenbildende (coagulirende) Kraft

verschiedener Flüssigkeiten bei Trübungen habe ich schon oben (§ 2 ff.) besprochen. Da colloidale Lösungen Trübungen mit sehr kleinen oder unsichtbaren Teilchen sind, die im Wasser schweben, so kann man die dort gegebene Theorie der Flockenbildung oder Gerinnung (Coagulation) direct auf colloidale Lösungen übertragen.

Die Colloidlösung oder flüssige Emulsion gerinnt (coagulirt, gelatinirt) zu einer flüssigen Gallerte, wenn die Emulsion grosse flüssige Schaumflocken bildet, wenn die Schaumwände aus colloidreicher Lösung *A* zusammenfliessen und der Inhalt der Schaumkammern aus colloidarmer Lösung *B* zusammenfliesst.

Naturgemäss können die colloidreiche Flüssigkeit *A* und die colloidarme Flüssigkeit *B*, an deren gemeinsamer Grenze eine Oberflächenspannung herrscht, ihre Rolle tauschen. Es kann auch die Wand der Schaumzellen aus colloidarmer Flüssigkeit *B* und der Inhalt der Schaumkammern aus colloidreicher Flüssigkeit *A* bestehen.

Bei der Ab- oder Zunahme des Wassergehaltes der colloidalen Lösung ändern sich Concentration, Viscosität und andere physkalische Eigenschaften der Flüssigkeiten *A* und *B* in verschiedener Weise. Es können aus wässeriger Colloidlösung bei zunehmender Concentration sich die Flüssigkeiten *A* oder *B* in noch grösserer Menge abscheiden, oder es können beide Flüssigkeiten *A* und *B* oder eine derselben erstarren. Die Abscheidung oder Erstarrung kann längere Zeit in Anspruch nehmen und dann werden sich die Flüssigkeiten in einem übersättigten oder überkalteten Zustand befinden. Durch Berührung mit schon abgeschiedener ölartiger Flüssigkeit *A* kann die Abscheidung der Flüssigkeit *A* aus der übersättigten Lösung der Flüssigkeit *A* eingeleitet und beschleunigt werden, durch Contactwirkung. Oder durch Berührung mit schon erstarrter Flüssigkeit *A* kann die überkaltete Lösung dieser ölartigen Flüssigkeit *A*, vielleicht unter Wasserabgabe, zum Erstarren gebracht werden, durch Contactwirkung. Die ölartige Flüssigkeit *A* oder die erstarrte Flüssigkeit *A* kann sich dabei in kurzen Zwischenräumen oder periodisch abscheiden wie ein Niederschlag bei der Einwirkung von zwei Salzlösungen (vgl. § 23). Die wässerigen Lösungen *A* und *B* derselben Colloidsubstanz verhalten sich aber wie zwei ganz

verschiedene Lösungen verschiedener Salze, wie wir sie bei den Niederschlagmembranen in wässerigen Salzlösungen (§ 23 bis 43) oder den zwei alkoholisch-wässerigen Lösungen desselben Salzes mit verschiedenem Gehalt an Salz, Wasser und Alkohol (§ 44—60) kennen gelernt haben.

Im § 59 wurde gezeigt, dass auch gewöhnliche Salze mit Wasser zwei Salzlösungen, eine salzreiche und eine salzarme wässerige Lösung bilden, mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze, dass also im allgemeinen feste Substanzen bei Auflösung in einer Flüssigkeit nicht eine, sondern mehrere Lösungen bilden können. Die gewöhnliche wässerige Lösung eines Salzes entspricht der salzarmen Lösung.

Während aber der flüssige Uebergangszustand bei den Niederschlagmembranen Secunden bis Stunden dauert, kann er bei den Colloidsubstanzen Minuten, Tage und Jahre währen.

Die periodische Abscheidung der Flüssigkeit *A* kann die Bildung der Schaumwände aus Flüssigkeit *A* oder die Bildung der flüssigen Gallerte begünstigen. Das Impfen mit steifer Gallerte oder die Berührung mit erstarrten Schaumwänden aus Flüssigkeit *A* kann den Uebergang der flüssigen in die steife Gallerte beschleunigen.

Je nach Dicke, Fluidität und Menge der zusammenhängenden flüssigen Schaumwände wird die flüssige Gallerte auch verschieden steif erscheinen. Am steifsten, wenn die Schaumwände fest geworden sind und die Fluidität 0 haben, wenn die flüssige Gallerte in steife Gallerte übergegangen ist.

Die Rückbildung der flüssigen Gallerte mit flüssigen Schaumwänden in eine Emulsion oder colloidale Lösung bei Concentrationsänderungen — gewöhnlich bei Zusatz von Wasser, in besonderen Fällen auch bei Abgabe von Wasser — ist leichter und häufiger als die Rückbildung der steifen Gallerte mit festen Schaumwänden in flüssige Gallerte.

Das Zusammenfliessen der Blasenwände einer flüssigen Emulsion oder die Gerinnung (Coagulation) einer colloidalen Lösung kann befördert werden durch Verdunstung des Wassers, wobei die Blasen aus ölartiger Flüssigkeit *A* einander bis zur Berührung genähert werden. Oder durch Bildung neuer, mit wässeriger Flüssigkeit gefüllter Hohlräume in den ölartigen Blasenwänden, welche ebenfalls die Annäherung und Berührung

der Blasenwände befördern muss. Im letzteren Fall spielen sich ähnliche Vorgänge ab, wie ich sie weiter unten bei Einwirkung von Wasser auf concentrirte Lösung von Leimtannat beschreiben werde.

Das Zusammenfliessen der Schaumwände, die Gerinnung (Coagulation) der colloidalen Lösung, kann ferner herbeigeführt werden durch mechanische Erschütterungen oder durch periodische Ausbreitung.

Wie bei der Flockung und Klärung trüber Lösungen (§ 4—21) können sehr kleine Mengen fremder Flüssigkeit *C*, welche sich an der Grenzfläche der Flüssigkeiten *A* und *B* ausbreiten, die schwebenden Teilchen durch Ausbreitungswirbel zusammenführen und dadurch Flocken, Schaum oder flüssige Gallerte bilden, d. h. Gerinnung der Colloidlösung herbeiführen.

Die in dünner Schutzschicht an der Oberfläche der Schaumwände ausgebreitete Flüssigkeit *C* begünstigt dann die Haltbarkeit der Schaumwände oder der Gallerte in ähnlicher Weise, wie die dünne unsichtbare Schutzschicht aus Oelsäure die Haltbarkeit des gewöhnlichen Seifenschaums oder die dünne Schutzhaut von Seifenwasser die Haltbarkeit der Oelemulsionen (§ 22).

Umgekehrt kann aber auch die fremde Flüssigkeit *C* sich mit solcher Energie an der Oberfläche der flüssigen Schaumwände ausbreiten, dass dieselben platzen und Schaumkammern mit grösserem Volumen und Schaummassen mit kleinerer Oberfläche oder wieder einzelne Kugeln und Blasen aus ölartiger colloidreicher Flüssigkeit *A* entstehen, d. h. dass sich wieder eine Emulsion oder colloidale Lösung bildet. Die flüssige Gallerte kann sich durch Einwirkung und Ausbreitung der Flüssigkeit *C* wieder in eine solche Lösung verwandeln.

Sehr geringe Mengen fremder Substanz können mit Bestandteilen der Colloidlösungen die Flüssigkeit *C* bilden, und die eben beschriebene Gerinnung der colloidalen Lösung oder die Verflüssigung der Gallerte herbeiführen.

Sehr geringe Mengen fremder Substanz können sich auch in der colloidreichen Flüssigkeit *A* lösen oder mit ihr eine feste chemische Verbindung bilden, die Klebrigkeit und den Erstarrungspunkt der Flüssigkeit ändern und die Umwandlung

der flüssigen Gallerte mit flüssigen Schaumwänden in eine steife Gallerte mit festen Schaumwänden herbeiführen, oder umgekehrt. Dabei kann ein Teil der Schaumwände erstarren, ein anderer Teil flüssig bleiben, und durch letzteren kann noch Wasser diffundiren und eine Volumenvermehrung der Schaumkammern oder eine Quellung der Gallerte eintreten. Es kann vorkommen, dass durch dicke klebrige, aber noch flüssige Wände einer Schaumkammer Wasser zutritt, das Volumen der Schaumkammer zunimmt und dass dadurch andere dünne, schon festgewordene Wände derselben Schaumkammer gebrochen oder gesprengt werden.

Leider fehlt noch eine Methode, die unsichtbaren Schaumwände aus ölartiger Flüssigkeit *A* von der wässerigen Flüssigkeit *B* im Innern der Schaumkammern zu trennen und die Concentration und Zusammensetzung beider Flüssigkeiten zu ermitteln. Auspressen oder Verdrängung der colloidarmen Flüssigkeit *B* durch Glycerin, Alkohol oder andere Flüssigkeiten kann keine genügende Genauigkeit gewähren, da Flüssigkeit *B* in den Schaumkammern beim Auspressen hängen bleibt und die zugebrachte fremde Flüssigkeit nicht bloss verdrängend wirkt, sondern auch die Flüssigkeit *A* in unbekannter Weise verändert.

Bei flüssigen ölartigen Schaumwänden wird sich oft der Inhalt der Schaumwände schwerer oder langsamer durch andere Flüssigkeit ersetzten lassen, als bei festen Schaumwänden, bei denen durch Druck oder andere Kräfte die Wand gebrochen und ein Zusammenhang zwischen den einzelnen Schaumkammern hergestellt ist. Durch das Zubringen neuer heterogener Flüssigkeit wird die Zusammensetzung, Fluidität und Grenzflächenspannung der Flüssigkeiten *A* und *B* in sehr complicirter Weise geändert werden. Es kann dadurch die feste Wand wieder gelöst und in ölartige Flüssigkeit *A* verwandelt werden, welche wieder geschlossene Zellen bildet, durch Diffusion von aussen Wasser aufnimmt, und an die Flüssigkeit *B* im Innern der Zellen abgiebt. Dann wird z. B. die ganze Masse des Kieselsäureschaumes aufquellen, wie ich es bei Zusatz von Kali- und Natronlauge § 67 beschrieben habe.

Die Dauer des flüssigen Zustandes der colloidreichen Flüssigkeit *A* bedingt die Eigenschaften der colloidalen Lösung, deren

Gerinnung und die Bildung der steifen Gallerte. Da bei manchen Colloiden, wie Kieselsäure, der Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand Monate und Jahre dauern kann, werden sich die Oberfläche und Dicke der flüssigen Schaumwände, überhaupt die Eigenschaften der Colloidlösungen und Gallerte ebenso lange fortwährend ändern. Ein Gleichgewichtszustand wird sehr langsam erreicht werden und schwer festzustellen sein.

Es ist daher schwierig und unter Umständen gewagt und gefährlich auf die colloidalen Lösungen und Gallerte mit ihrer Proteusnatur die Principien der Energetik und Thermodynamik anzuwenden, welche einen Anfangs- und Endzustand, also Gleichgewichtszustände für ihre Anwendung nötig haben. Die in dieser Richtung unternommenen Bemühungen haben wenig zur Aufklärung der verwickelten Erscheinungen beigetragen, da die Zwischenzustände der flüssigen und festen Schaumwände, deren Oberflächenspannung bei verschiedener Dicke und die wirkenden Molecularkräfte gar nicht berücksichtigt wurden.

Die von mir im Vorstehenden gegebene Auffassung der colloidalen Lösungen, der Gerinnung und der Eigenschaften der Gallerte ist in voller Uebereinstimmung mit den von mir in §§ 64—77 beschriebenen Erscheinungen bei dem Eintrocknen colloidaler Lösungen von Kieselsäure, Eisenoxydhydat und Eisenoxychlorid, Arsentrisulfid und Schwefel. Für organische Colloide, Leim, Gerbsäure, Eiweiss werde ich später den gleichen Nachweis führen.

In Gallerte von Kieselsäure, Eisenoxydhydrat, Schwefel, Leim, Eiweiss habe ich die unsichtbaren Schaumwände mit der Methode 1 § 22 nachweisen können. Ich fand bei Kieselsäuregallerte kleine Luftblasen auf kreisförmigen Schaumkanten von 0,03 bis 0,05 mm Durchmesser verteilt.

Colloidale Lösungen von Kieselsäure und Eisenoxydhydrat gelatinirten zuweilen plötzlich durch mechanische Erschütterungen, indem die Schutzschicht der flüssigen Blasenhüllen gesprengt wurde und die Wände aus ölartiger Flüssigkeit *A* zusammenflossen, ähnlich dem Vorgang beim Buttern der Milch.

Ein Beispiel der Bildung flüssiger Gallerte durch Ausbreitung fremder Flüssigkeit *C* geben auch die in § 10 beschriebenen Versuche über die künstliche Klärung von Kaolin-

trübungen durch sehr geringe Mengen von Lösungen von Kupfersulfat, Eisenchlorid, Calciumchlorid, Kalkwasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Salzsäure und Zuckerlösung, wo die schwebenden Teilchen mit flüssiger ölartiger (silicathaltiger) Kieselsäure überzogen waren. Dort habe ich auch gezeigt, wie Kalkwasser dünne Lamellen von fester Kieselsäure löst und Kupfersulfatlösung die Schaumwände einer Gallerte mit noch sichtbaren Schaumzellen zerstört und in eine Flüssigkeit verwandelt.

Ich werde später zeigen, wie eine solche Flüssigkeit *C* bei Einwirkung von Wasser auf ölartiges Leimtannat entsteht, und durch Ausbreitung eine Emulsion von Kugeln und Blasen aus Leimtannat oder aneinander hängende Zellen und Schaummassen aus ölartigem Leimtannat entstehen, und wie ferner ausserordentlich geringe Mengen Gallussäure ein Platzen und Zusammenfliessen der Schaumwände bewirken kann.

Die ölartige Flüssigkeit *A* ist flüssig bei wasserreichen Kieselsäuregallerten und fest bei wasserarmen Kieselsäuregallerten. van Bemmelen sah ebenfalls bei den ersteren die durch mechanische Verteilung erhaltenen Flocken zusammenfliessen, nicht aber bei den letzteren.

Nach Graham[1]) gelatinirt 10 proc. wässerige Lösung von Kieselsäure freiwillig in wenigen Stunden, 5 proc. in 5—6 Tagen, 2 proc. in 2—3 Monaten, 1 proc. noch nicht in 2 Jahren. Meine Kieselsäurelösungen blieben bei gleicher Concentration viel länger flüssig, vielleicht weil sie reiner waren und weniger Alkali enthielten. Auch nach van Bemmelen[2]) nahmen Lösungen von colloidaler Kieselsäure erst nach 1—2 Jahren dauerndes Gleichgewicht an. Jedenfalls kann die ölartige Kieselsäure Monate und Jahre flüssig bleiben, ehe sie erstarrt.

Es ist mir gesprächsweise gegen meine Auffassung der Klärung und Flocken trüber Lösungen eingewendet worden, dass ich die chemische Zusammensetzung der Flüssigkeit *C*, welche sich an der Oberfläche der schwebenden Teilchen ausbreitet, nicht angegeben habe und dass diese Flockung ein energetischer Vorgang sei, dadurch also ihre Erklärung finde.

1) Th. Graham, Chem. Phys. Res. p. 618. 1876.
2) J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 18. p. 281. 1898.

Giebt es auch andere Vorgänge in der Natur als energetische? Ich bestreite, dass diese Bezeichnung überhaupt eine Erscheinung erklärt oder erklären kann. Meine Erklärung der Flockung benutzt physikalische Eigenschaften der Flüssigkeit *C*, deren Ausbreitung an der Oberfläche der schwebenden Teilchen ich nachgewiesen habe. Diese physikalischen Eigenschaften bestehen ganz unabhängig von der chemischen Beschaffenheit der Flüssigkeit *C*, unabhängig von dem elektrolytischen Verhalten und den Ionen dieser Flüssigkeit. Ich werde es mit Freude begrüssen, wenn die chemische Zusammensetzung, das elektrolytische Verhalten und die Ionen der Flüssigkeit *C* näher untersucht und festgestellt werden. Freilich wird man dann meine Arbeiten auf diesem Gebiete auch lesen müssen.

§ 81. Die *früheren Arbeiten über Colloide* bestätigen ebenfalls meine in § 80 gegebene Auffassung von der Natur der colloidalen Lösungen und Gallerte und deren daraus theoretisch abgeleiteten Eigenschaften, wie die Zunahme der Viscosität der colloidalen Lösung mit der Zeit, die Gerinnung derselben zu Gallerten und die Rückbildung der Gallerte zu colloidaler Lösung durch sehr geringe Mengen fremder Substanz infolge von Ausbreitungswirbeln, die geringe Aenderung des Gefrierpunktes und Siedepunktes des Wassers durch Zusatz von Colloidsubstanz.

Nach Graham[1]) nimmt die Viscosität einer Kieselsäurelösung mit der Zeit zu. Kurz vor dem Gelatiniren fliesst die Lösung wie ein Oel. Die Gallerte trennt sich in einen Klumpen und Flüssigkeit (clot and serum) und giebt schliesslich eine harte steinige, glasartige, nahezu wasserfreie Masse.

Geringe Mengen von Alkali oder Kalkcarbonat ($^1/_{10000}$) in Wasser bringen die Kieselsäurelösung zum Gerinnen. Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Weinsäure, Zuckersyrup, Glycerin und Alkohol sind unwirksam.

Ueberhaupt können kleine Mengen Salz die Gerinnung von Kieselsäure und anderen colloidalen Lösungen herbeiführen. Umgekehrt kann Kieselsäuregallerte durch Berührung mit einer geringen Menge Alkali wieder verflüssigt werden. Eine

1) Th. Graham, Chem. Phys. Res. p. 618 u. 623. 1876; Trans. Chem. Soc. 2. p. 318. 1864.

allerte mit 200 Teilen fester Kieselsäure wurde durch einen Teil atronhydrat mit 10000 Teilen Wasser in 60 Minuten bei i 100^0 gelöst. Das Alkali liess sich im Dialysator wieder n der Kieselsäure trennen.

Graham nennt den flüssigen und gelatinösen Zustand r wässerigen Kieselsäure Hydrosol und Hydrogel, nach Zutz von Alkohol oder Glycerin und Behandlung im Dialysator lkosol und Alkogel oder Glycerosol und Glycerogel. Ich kann ese Bezeichnung nicht glücklich gewählt finden und nicht ibehalten, da auch die Alkoholgallerte oder Glyceringallerte r Kieselsäure nach Graham's eigener Analyse ausser Kieselure und Alkohol oder Glycerin auch noch Wasser enthielten. ie die drei Substanzen zwischen Schaumwänden und dem nern der Schaumkammer verteilt waren, bleibt unbekannt. asselbe gilt von den ähnlichen Gallerten, die Graham aus isseriger Kieselsäurelösung mit Aether, Benzol, Schwefelhlenstoff erhalten hat. Diese colloidalen Lösungen und allerte müssen Erscheinungen zeigen, ähnlich denjenigen, lche ich bei Mischung wässeriger Salzlösungen mit Alkohol § 44—60) erhalten habe. Die Dauer des flüssigen Zustandes r Schaumwände würde bei diesen Gemischen von wässeriger eselsäure mit Alkohol, Glycerin etc. noch zu studiren sein.

Da man in colloidaler Lösung eine wasserarme Lösung *A* d eine wasserreiche Lösung *B* von Colloidsubstanz in Wasser t, so wird der Gefrierpunkt und Siedepunkt der Lösung *B* rch die in ihr vorhandene geringe Colloidmenge verändert d etwas von dem des reinen Wassers verschieden sein.

In der That fanden Krafft und Wiglow[1]) den Siedepunkt s Wassers nicht geändert durch Gelatine, Stärke, Leim, mmi oder Seifen; Wilh. Meyer[2]) nur unbedeutend geändert rch Kieselsäure.

G. Bruni und N. Pappadà[3]) konnten an colloidalen sungen von Kieselsäure, Ferrohydrat, Chromhydrat, Berliner au. Eiweiss und Gelatine, welche durch sorgfältige Dialyse

1) F. Krafft u. H. Wiglow, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. p. 2582. 1895.

2) Wilh. Meyer, Inaug.-Dissert. Heidelberg, p. 7. 13. 16. 1897.

3) G. Bruni u. N. Pappadà, Beibl. 24. p. 1078. 1900 (aus Rend. c. Lincei (5) 9. I. p. 354. 1900).

gereinigt waren, im Vergleich mit dem bei der Dialyse benutzten Wasser weder eine Gefrierpunktserniedrigung noch eine Veränderung der Dampfspannung constatiren.

Die colloidale Lösung ist eine Emulsion oder trübe Lösung von Kugeln und Blasen aus colloidreicher wässeriger Lösung *A*, die in colloidarmer wässeriger Lösung *B* schweben. Durch die Löcher eines Netzwerkes von fester Substanz, wie es durch die Poren des Pergamentpapieres eines Graham'schen Dialysators gebildet wird, gehen nur die kleinen Blasen und Kugeln hindurch. Die grösseren Kugeln oder Blasen werden durch das Netzwerk des Pergamentpapieres zurückgehalten und können durch Diffusion in einem Wasserstrom von der in und zwischen den einzelnen Blasen zurückgebliebenen Salzlösung befreit werden. Dabei können auch Kugeln oder Blasen von kleinerem Durchmesser als die Lochbreite des Netzwerkes durch das Netzwerk zurückgehalten werden wegen der Wirbel und Flüssigkeitsströmungen in der Nähe fester Wände, von denen die staub- und reactionsfreien Räume abhängen, welche ich an einer anderen Stelle näher beschreiben werde.

Hiermit stimmen die Versuche von Graham[1]) und Wilh. Meyer[2]), nach denen in der That colloidale Kieselsäure in erheblicher Menge gleichzeitig mit Salzsäure oder Kochsalz durch Pergamentpapier hindurchgeht. In noch grösserer Menge diffundiren nach Wilh. Meyer colloidales Wolframsäurehydrat und colloidale Molybdänsäure durch dieselbe colloidale Membran.

Graham[3]) selbst freilich hält das Pergamentpapier nicht für ein Netzwerk und die Diffusion durch colloidales Pergamentpapier für ein Gegenstück der Diffusion von Kohlensäure durch eine Seifenwasserhaut, indem die diffundirende Substanz sich in der colloidalen Membran auflöst. Ich kann diese Ansicht nicht teilen, da trockenes Pergamentpapier nicht gasdicht ist, also Poren haben muss, die nach dem Aufquellen in Wasser nicht ganz verschwinden werden. Uebrigens fand auch Guerout[4])

1) Th. Graham, Phil. Trans. 1861. p. 183; Chem. Phys. Res. p. 575. 1876.
2) Wilh. Meyer, Inaug.-Dissert. Heidelberg, p. 2 u. 14. 1897.
3) Th. Graham, Chem. Phys. Res. p. 554 u. 555. 1876.
4) A. Guerout, Compt. rend. 75. p. 1812. 1872.

n Durchmesser der Löcher des Pergamentpapieres angenähert
)00023 mm.

Nach Graham besitzt ein Colloid auch Energie und ist
ı dynamischei Zustand der Materie (im Gegensatz zu den
ystalloiden, die ein statischer Zustand der Materie sind),
dem es allmählich seinen Zustand ändert. Dies ist mit meiner
ıffassung der Colloide ganz vereinbar, deren Blasen und
haumwände platzen oder zusammenfliessen, wobei unter
ıergieverbrauch eine kleinere Oberfläche der ölartigen Flüssig-
it *A* entsteht.

Die in den Hüllen und im Innern der Blasen aus colloid-
ıcher ölartiger Flüssigkeit *A* befindliche Salzlösung kann mit
ffusion durch die flüssige Hülle der Blasen in das umgebende
asser gelangen und mit diesem aus dem Dialysator fort-
schafft werden, wenn die Salze bei Gegenwart von Wasser
der Blasenhülle löslich sind, was man nach dem analogen
ırhalten von Oelsäurehäuten in Wasser annehmen kann.

Die Löslichkeit von Natrium- und Kaliumsilicat in der
ırtigen kieselsäurereichen Flüssigkeit *A* beweisen meine Ver-
ıhe §§ 70—72, aus denen weiter hervorgeht, dass die letzten
uren Alkali aus dieser Flüssigkeit im Dialysator nicht zu
ıfernen sind.

Es kann nicht überraschen, wenn J. Thomsen[1]) das
ırmische Verhalten der gelösten und coagulirten Kieselsäure
ich und die Wärmetönung bei der Coagulation der wässerigen
ıselsäurelösung fast Null fand, da die Wände der suspen-
ten Blasen oder des Schaumes aus demselben Stoff bestanden
ı bei dem Zusammenfliessen der Blasenhüllen zu zusammen-
ıgenden Schaumwänden die Grösse der gemeinsamen Grenz-
ıhe der colloidreichen Flüssigkeit *A* und der colloidarmen
ıssigkeit *B* sich wenig verändert hat.

Wenn E. Wiedemann und Lüdeking[2]) bei der Coagu-
ion der Kieselsäure starke Wärmeentwickelung beobachteten,
werden dabei die ölartigen Schaumwände der kieselsäure-
ıhen Flüssigkeit *A* erstarrt sein.

1) J. Thomsen, Thermochem. Unters. 1. p. 211 u. 219. 1882.
2) E. Wiedemann u. Ch. Lüdeking, Wied. Ann. 25. p. 152. 1885.

Grimaux[1]) nimmt eine Condensation zweier Molecüle durch Wasserausscheidung an, eine Diorthokieselsäure.

Eine mit Methylenblau gefärbte Lösung von Natronwasserglas gab mir (§ 33) nach Zusatz von Salzsäure Schichten mit blauer, grüner und violetter Färbung und farblose Schichten, also Gallerte verschiedener Zusammensetzung oder verschiedener Beschaffenheit. Die Versuche mit birnförmigen Zellen (§ 33, Figg. 39—41) beweisen, dass die eine farbige Gallerte sich in eine andere verwandeln kann und dass sich periodische Niederschläge, blaue concentrische Schichten in anders gefärbten Gallerten, bilden können.

Ob nun mehrere Polykieselsäuren[2]) oder Kieselsäurehydrate mit verschiedenem Wassergehalte entstehen, oder ob die Eigenschaften der ölartigen Kieselsäurelösung und die Grösse der Schaumzellen durch aufgelöstes Natriumsilicat wesentlich beeinflusst werden, ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden.

Nach dem ähnlichen Verhalten der Gallerte von Oelsäure, die ölsaures Natron gelöst hat, und an deren Oberfläche sich bei Zubringen von Wasser Seifenlösung bildet und ausbreitet, oder den ähnlichen Erscheinungen bei Einwirkung von Wasser auf β-Leim mit Leimtannat (vgl. unten) vermute ich, dass auch bei Kieselsäuregallerte die ölartige kieselsäurereiche Lösung der Schaumwände Natronsilicat gelöst enthält, und dieser Alkaligehalt die Grenzflächenspannung gegen die umgebende wässerige Flüssigkeit wesentlich mit bestimmt.

Für diese Auffassung sprechen auch meine in § 70 beschriebenen Versuche, bei denen die Oberfläche der durch Eintrocknen erhaltenen Schaumwände von ölartiger kieselsäurereicher Flüssigkeit A mit dem Alkaligehalt der Kieselsäurelösung zunahm.

Da sich Natrium- und Kaliumsilicat beim Eintrocknen am Rande der wässerigen colloidalen Kieselsäurelösungen in ölartigem Zustande als Kugeln oder Blasen abscheiden, so müssen sie schwerer löslich in Wasser sein, als reine Kieselsäure und es wird wohl die Oberflächenspannung an der Grenze

1) E. Grimaux, Compt. rend. 98. p. 1578. 1884; Wilh. Meyer, Inaug.-Dissert. Heidelberg, p. 5. 1897.

2) F. Krafft, Anorg. Chemie p. 262. 1898.

n reiner Kieselsäurelösung *A* gegen Wasser oder wasser-iche Kieselsäurelösung *B* kleiner sein, als die Oberflächen-annung an der Grenze von alkalihaltiger Kieselsäurelösung *A* gen Wasser oder wasserreiche Kieselsäurelösung *B*. Dann irde eine Haut reiner Kieselsäurelösung *A* auf alkalihaltiger eselsäurelösung *A* als Schutzschicht wirken können und die erfläche der letzteren, d. h. die Emulsion oder colloidale ısung von Kieselsäure in Wasser haltbarer machen.

Mit dieser Auffassung stimmt die Erfahrung, dass colloi-le Lösungen von Kieselsäure haltbarer sind und schwerer rinnen bei Gegenwart von Säuren, welche die Bildung dieser hutzschicht begünstigen.

Nach Ehrenberg[1]) zeigt alter Quarz, auch in Fragmenten n wahren Krystallen dicht aneinander gereihte kleine Kügel-en von $^1/_{4000}$ mm Durchmesser. Aehnliche Körner entstehen ch ihm auch auf chemischem Wege, wenn man aus Kiesel-ureflüssigkeit durch Säure die Kieselsäure niederschlägt.

Kieselsäureschäume kommen als Tabaschir, Hydrophan er Opal in der Natur vor, oder entstehen durch Einwirkung n Säuren auf Wasserglas. Dieselben sind von Brewster, eusch, Graham, Famintzin, van Bemmelen u. a., in uester Zeit von Bütschli untersucht worden. Bei letzterem det sich auch die betreffende Literatur eingehend berück-htigt.

Nach Brewster[2]) saugt Tabaschir mehr als 100 Proc. nes Gewichtes Wasser auf; nach Reusch[3]) Hydrophan Proc. seines Gewichtes Wasser; nach Maschke[4]) enthält rzellanartige Kieselsäuregallerte 33,6 Proc. Wasser oder) Kieselsäure rund 50 Proc. ihres Gewichtes an Wasser. Ich chte glauben, dass den drei ölartigen Lösungen der Kiesel-ure, die ich oben (§ 65 u. 66) beobachtet habe, die drei eselsäureschäume entsprechen, die noch rund 100, 50 oder Proc. Wasser aufnehmen können, die man Tabaschir, rzellanartigen Kieselsäureschaum und Hydrophan genannt hat.

1) C. G. Ehrenberg, Pogg. Ann. **39.** p. 102. 1836.
2) D. Brewster, Phil. Trans. 1819. **2.** p. 295.
3) E. Reusch, Pogg. Ann. **124.** p. 487. 1895.
4) O. Maschke, Pogg. Ann. **146.** p. 109. 1872.

van Bemmelen[1]) hat auf sinnreiche Weise den Dampfdruck von Kieselsäurelösungen verschiedener Concentration bestimmt und durch Curven dargestellt. Ich halte es für möglich, dass die verschiedenen Aeste dieser complicirten Curven bei zu- und abnehmendem Wassergehalt mit der Bildung öliartiger Kieselsäure und dem Luftgehalt derselben zusammenhängen bez. dadurch zum Teil ihre Erklärung finden können.

Bütschli[2]) hat auf die Aehnlichkeit der Structur künstlicher und natürlicher Kieselsäureschäume (Hydrophan, Tabaschir) hingewiesen an den auf Glasplatten eingetrockneten Lamellen mit negativer Polarisation und optischer Axe normal zur Bruchfläche. An der auf Objectträger eingedampften Kieselsäurelösung sind in seiner Photographie, Fig. 7, eine gewundene Röhre mit Anschwellungen und Schaumwänden im Innern zu erkennen.

Die Versuche von Graham, das Wasser der Kieselsäureschäume durch andere Flüssigkeiten zu ersetzen, wurden schon oben erwähnt.

Famintzin[3]) hat das Aufquellen von Kieselsäureschäumen bei Zusatz schwacher Kalilauge beobachtet. Derselbe fand auch, dass eine Kieselsäuremembran sich intensiv mit Fuchsin färbte, aber gegen Carminlösung indifferent war.

Eingetrocknete Kieselsäureschäume nehmen unter Luftaustritt (das 2—4fache des Volumens der Hohlräume nach van Bemmelen[4])) Wasser auf, werden dadurch durchsichtig und für einen bestimmten Wassergehalt porzellanartig weiss, trübe oder bräunlich. Diese schon von Brewster[5]) beobachtete Erscheinung, die nach Maschke[6]) bei einem Wassergehalt von 33 Proc. eintritt, wird von van Bemmelen[7]) mit dem Namen Umschlag bezeichnet und deutet auf die Ausscheidung vieler kleiner Teilchen in einer Grundmasse von

1) J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **18.** p. 100. 1898; im Auszug W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **23.** p. 170. 1897.
2) O. Bütschli, Structuren p. 82. Fig. 7, Taf. VIII. Leipzig 1898.
3) A. Famintzin, Bull. Ac. St. Petersbourg **29.** p. 414. 1884.
4) J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **18.** p. 117. 1898.
5) D. Brewster, Phil. Trans. 1819. **2.** p. 285.
6) O. Maschke, Pogg. Ann. **146.** p. 109. 1872.
7) J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **13.** p. 239. 1896.

anderer Lichtbrechung hin. Da Reusch[1]) das vorübergehende Weiss- oder Trübewerden auch beim Austrocknen des mit Wasser imbibirten Hydrophans beobachtet hat, so ist es unwahrscheinlich, dass es von ausgeschiedener Luft herrührt, wie Bütschli[2]) annimmt. Meiner Meinung nach rührt die Trübung von ölartigem Kieselsäurehydrat her, das sich aus der wässerigen Flüssigkeit abscheidet und das, wie Bütschli[3]) beim Austrocknen einer künstlichen Kieselsäuregallerte selbst beobachtet hat, im Moment des Umschlages als Schaumwände sichtbar wird und bei weiterem Austrocknen wieder verschwindet. Die Kieselsäure wird in ähnlicher Weise trübe, wie geschmolzenes Benzoylcholesterin, welches zwischen 155 und 159° eine milchige Flüssigkeit bildet.[4]) Die abgeschiedene Luft scheidet sich wie gewöhnlich an der Grenze der ölartigen und wässerigen Kieselsäurelösungen *A* und *B* ab, die beide verschieden stark Luft absorbiren.

Die Kieselsäureschäume verlieren nach van Bemmelen[5]), wie auch schon früher bekannt war, durch Glühen die Eigenschaft, Wasser aufzusaugen, dabei Luft abzugeben und durchsichtig zu werden, indem das Kieselsäurehydrat sein Wasser abgiebt und dadurch die Eigenschaft verliert, mit Wasser wieder ein Hydrat zu bilden, sich aufzulösen und mit Wasser wieder eine ölartige Flüssigkeit *A* und eine wässerige Flüssigkeit *B* zu bilden.

Die Coagulation colloidaler Lösungen von Arseniksulfid, Cadmiumsulfid, Antimonsulfid, β-Eiweiss, welche von Schulze, Prost, Picton und Linder, Hardy untersucht worden ist, habe ich schon oben bei der Klärung trüber Lösungen (§ 2) erwähnt und dabei die Hypothesen von der Coagulation durch die Ionen der coagulirenden Salzlösungen von Barus und der äquicoagulirenden Lösungen von Hardy u. a. bestritten und widerlegt.

---

1) E. Reusch, Pogg. Ann. **124**. p. 439. 1865.

2) O. Bütschli, Verhandl. d. Nat.-Med. Vereins in Heidelberg **6**. p. 324. 1900.

3) l. c. p. 293.

4) G. Quincke, Wied. Ann. **53**. p. 613. 1894.

5) J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**. p. 296. 1896; **18**. p. 123. 1898.

Dass den Salzlösungen dreiwertiger Metalle, wie z. B. des Eisens und Aluminiums eine besonders starke klärende oder flockenbildende Kraft bei der Klärung von colloidalen Lösungen von Arsentrisulfid zukomme, wie es H. Schulze[1]) und Hardy[2]) gefunden haben, konnte ich nur für einzelne besondere Fälle bestätigen. Freilich hat H. Schulze für jede Salzlösung den Verdünnungsgrad ermittelt, für welchen die fällende Wirkung ausbleibt, wenn man 10 ccm Salzlösung mit einigen Tropfen Arsensulfid versetzt und das Probirröhrchen einmal umkehrt. Seine Beobachtungsmethode war also von der meinigen wesentlich verschieden. Nach Picton und Linder[3]) besteht die Lösung von Arsentrisulfid aus fein verteilten suspendirten festen Teilchen. Nach meinen in § 78 beschriebenen Versuchen ist diese Auffassung unrichtig, da die Flocken zusammenfliessen und sich an die Glaswand ansetzen.

Wackenroder[4]) hat schon 1847 gefunden, dass man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine wässerige Lösung von schwefliger Säure eine Flüssigkeit erhält, aus der der Schwefel noch nicht ganz ausgefallen ist, in der Haufen von krystallinischen Schwefelkörnern ohne Krystallflächen (rhombischer Schwefel) enthalten sind. Die eingetrocknete Flüssigkeit zeigt Fäden wie Perlschnüre. Sobrero und Selmi[5]) haben durch gleichzeitiges Einleiten von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure in Wasser eine sauer reagirende Flüssigkeit erhalten, die gelb von aufgelöstem Schwefel ist und einen Niederschlag von Schwefel giebt, der mit Natrium- oder Kaliumcarbonat sich absetzt. Der abgesetzte Schwefel ist gelb und bildet bei Wasserzusatz eine Emulsion. Mit viel Wasser giebt diese Emulsion eine fast durchsichtige Flüssigkeit. Bei Zusatz von einem neutralen Kali- oder Natronsalz erhält man sofort einen Schwefelniederschlag. Nach mehrfachem Decantiren und Zusatz von Wasser giebt der Schwefel wieder eine Emulsion. Ich bemerke, dass sich also Schwefelflocken, wie die Kaolinflocken von Schloesing (§ 1), wieder in Wasser

1) H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. **133.** p. 436. 1882.
2) W. B. Hardy, Journ. of physiol. **24.** p. 181. 1899.
3) H. Picton u. E. Linder, Journ. chem. Soc. **61.** p. 148. 1892.
4) H. Wackenroder, Ann. d. chim. (3) **20.** p. 148. 1847.
5) A. Sobrero u. F. Selmi, Ann. d. chim. (3) **28.** p. 214. 1850.

suspendiren lassen. Mit Kalisalzen, besonders Kaliumsulfat verliert der Schwefel die Eigenschaft, zu emulsioniren, er wird teigig, gallertartig und hält dabei etwas Kalisalz zurück, das durch Auswaschen nicht entfernt werden kann. Die durch Einwirkung der Gase erhaltene Flüssigkeit hält viel Schwefel gelöst zurück. Die Verfasser haben beinahe durchsichtige Flüssigkeiten bis zum specifischen Gewicht 1,125 erhalten. Der Schwefel bildet nach ihnen Pseudolösungen wie Seife, Stärke oder Berliner Blau.

Ich möchte glauben, dass die gleichzeitig entstandenen Säuren des Schwefels das hohe specifische Gewicht bedingt haben.

Stingl und Morawsky[1]) fanden, dass die Fällung von Schwefelsuspensionen durch kleine Mengen Salz nicht nach stöchiometrischen Gesetzen erfolgt und dass die Ursache der Fällung nur in einem physikalischen Vorgang liegen kann. Bei 300facher Vergrösserung zeigte die Schwefellösung kleine rundliche Körperchen, die nach dem Eintrocknen sich als ein Heer durchsichtiger Bläschen erwiesen. Die bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure abgeschiedene Substanz des Schwefels soll im Moment des Entstehens eine kuglige Form annehmen und Bläschen bilden, welche in ihrem Innern dieselbe Flüssigkeit enthalten, in welcher sie sich selbst befinden. Die Kugelgestalt sei gleichsam die natürliche Gleichgewichtslage der abgeschiedenen Schwefelsubstanz. Bringt man eine Salzlösung zu dem abgeschiedenen Schwefel, so wird die Gleichgewichtslage durch Eintreten der Salzlösung in das Innere des Bläschens gestört und die kleinsten Teilchen der Schwefelsubstanz, die ursprünglich in einer kugligen Gleichgewichtslage waren, gruppiren sich zu einem körnigen flockigen Haufwerk. Würden diese Bläschen eine zusammenhängende feste Schwefelmembran sein, so hätten wir die Erscheinung der Diffusion, so aber haben sich die einzelnen kleinsten Teilchen — sagen wir die Atome — zu einer Kugeloberfläche gruppirt und bilden scheinbar eine Membran, die in ihre kleinsten Teilchen zerfällt, sobald die Salzlösung zwischen

1) J. Stingl u. Th. Morawsky, Journ. f. prakt. Chem. 128. p. 102. 1879.

ihr hindurchdringt und so die gegenseitige Anziehungskraft verändert. In dem Moment ist die Kugelgestalt zerstört, die Atome treten näher zusammen, bilden dichtere Atomcomplexe, d. h. der Schwefel scheidet sich flockig aus. Das Verhalten lässt sich unter dem Mikroskop genau beobachten.

Die Kugelgestalt der suspendirten Teilchen und die Flockenbildung haben die Verfasser richtig beobachtet. Aber die Kugeln sind keine Bläschen, wie ich oben § 79 gezeigt habe, besitzen grössere Lichtbrechung als die Umgebung, sind Vollkugeln. Damit fällt auch die ganze von den Verfassern aufgestellte, übrigens unklare, Theorie des Flockungsvorganges. Die Oberflächenspannung an der Oberfläche der Kugeln und deren Wirkung bei der Flockenbildung ist von den Verfassern gar nicht berücksichtigt worden.

§ 82. *Frühere theoretische Ansichten über Colloide.* Im Laufe der vorliegenden Untersuchung, die mich länger als ein Jahrzehnt beschäftigt hat, sind dieselben Fragen auch von anderen bearbeitet und dabei Ansichten über Colloide ausgesprochen worden, die meiner oben (§§ 62, 80) gegebenen Auffassung ähnlich sind, aber die Oberflächenspannung und deren Einfluss unberücksichtigt lassen. Ich führe im Folgenden einige derselben hier an, schon um die Uebereinstimmung und Abweichung von meiner Auffassung erkennen zu lassen.

Bütschli[1]) hat die Schaumstructur von geronnenem Eiweiss oder Gelatine, Kieselsäure und anderen Gallerten mikroskopisch nachgewiesen, der auch „den Process des Gelatinirens seit 1892 als einen Entmischungsvorgang zu erklären versucht hat, wobei eine Scheidung in zwei Flüssigkeiten eintritt, von denen die eine im weiteren Verlauf erstarrt". Nach Bütschli[2] sind „entweder flüssiges Eiweiss und wasserhaltige Gelatine homogene Körper im Sinne einer Lösung und erfahren im Momente der Gerinnung eine Entmischung unter Schaumbildung . . . oder diese Körper sind auch in nicht geronnenem Zustand keine homogenen im Sinne von Lösungen, sondern sehr feine Schaumbildungen, deren beide Componenten so ähn-

1) O. Bütschli, Verhandl. d. Nat.-Med. Vereins zu Heidelberg 6. p. 343. 1900.

2) O. Bütschli, Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma p. 217. 4°. Leipzig 1892.

liche Lichtbrechung besitzen, dass die Structur nicht erkennbar ist. Der schaumige Bau der Gerinnungsproducte wäre in diesem Fall keine Neubildung, sondern nur eine Verdeutlichung dadurch, dass das Schaumgerüst verändert, namentlich stark lichtbrechend und dadurch deutlich sichtbar würde. Welche von diesen Möglichkeiten zutrifft, dürfte vorerst kaum sicher zu entscheiden sein."

Nach Krafft[1]) enthalten colloidale Flüssigkeiten oder Lösungen die verflüssigten Substanzen in molecularem Zustande. Colloidal verflüssigte Molecüle rotiren in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen. Solche Oberflächen müssen durch die colloidalen Molecüle schliesslich, wenn deren im Verhältnis zum Lösungsmittel genügend vorhanden sind, ganz bedeckt werden. Das Innere füllt sich dann mit reinem Lösungsmittel. Es kommen dergestalt sehr kleine, von den häufig beobachteten und discutirten mikroskopischen Bläschen als Gebilden höherer Ordnung durchaus zu unterscheidende moleculare Bläschen zu stande. Die Wände dieser benachbarten Protocellarbläschen können aber zusammenfliessen und sich in die bekannte stabilste polygonale (dodekaedrische) Gleichgewichtslage begeben, bei welcher je zwei Bläschen eine Fläche gemeinsam haben.

Nach van Bemmelen[2]) sind die Gels als Niederschlagmembranen zu betrachten. Sie bilden, wie die organischen Gewebe, ein Maschenwerk von amorph zusammenhängenden Teilen, sind mit einer Flüssigkeit aufgequollen und schliessen ausserdem diese ein. Die Formelemente dieser Gewebe werden nach dem Vorgang von Naegeli[3]) Micellen genannt. Die Anziehung der Micellen aufeinander und auf das Imbibitionswasser käme auch bei den anorganischen Hydrogels in Betracht, und es wäre *micellares Imbibitionswasser* (Absorptionswasser) in dem Maschenwerk des Gewebes und *capillares Imbibitionswasser* oder „im Gewebe eingeschlossenes Wasser" zu unterscheiden. Der Uebergang des anfänglich noch colloidal

1) F. Krafft, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **29**. p. 1836. 1841. 1843. 1896.

2) J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**. p. 234. 298. 1896; Beiblätter **18**. p. 65. 1889.

3) C. Naegeli, Theorie der Gärung p. 123. 8°. München 1879.

in Lösung vorhandenen Gels zu einem Maschenwerk von Micellenverbänden mit eingeschlossenem und imbibirtem Wasser — also die Coagulation — ist graduell und findet um so langsamer statt, je verdünnter die Lösung ist.

Das letztere wird durch meine Versuche mit Leimtannat (vgl. unten) nicht bestätigt.

Ferner sollten (l. c. p. 298) die Micellen die Eigenschaft haben, allmählich aus dem flüssig-colloidalen in einen *zunehmend* festen Zustand überzugehen. Das Maschenwerk dieser Micellen müsse nicht allein eine grosse Menge flüssigen Wassers einschliessen können, sondern auch einen Teil viel stärker festhalten in der Form von aussermicellarem und micellarem Imbibitionswasser (Absorptionswasser). Es müsste eine Anziehung bestehen zwischen den Micellen untereinander und zwischen den Micellen und dem dazwischen enthaltenen Wasser.

Später sagt van Bemmelen:[1]) „Die Gelbildung ist die Trennung einer Lösung anfänglich in zwei Flüssigkeiten, wovon die eine ($L_1^{coll.}$) einen grösseren Zusammenhang (Viscosität) hat als die andere ($L_2^{fl.}$) und ein Gewebe bildet, das teilweise die zweite absorbirt hält, teilweise einschliesst. Durch verschiedene Ursachen: den Einfluss einer dritten Substanz — die Zeit — die Verdampfung von $L_2^{fl.}$ — geht $L_1^{coll.}$ continuirlich in den festen Zustand über, bleibt amorph und bildet schliesslich eine glas- oder hornartige Substanz."

Nach Hardy[2]) wäre die Gerinnung als herrührend von zwei Phasen, einer flüssigen und einer festen aufzufassen, die Gallerte ein Rahmenwerk von Materie, welche in mehr oder weniger vorübergehendem Zustand zwischen flüssig und fest wäre, und die speciellen Eigenschaften eines Colloids zeigte. Eine Flüssigkeit wäre in dieses Rahmenwerk eingeschlossen.

Nach Lobry de Bruyn[3]) enthalten die colloidalen Lösungen die Substanzen in sehr fein verteiltem Zustande. Die Dimensionen liegen zwischen Lichtwellen und Moleculargrössen. Die Teilchen haben das Bestreben, sich zu Flocken zu vereinigen.

1) J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **18**. p. 35. 1898.
2) W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. **66**. p. 106. 1900.
3) C. A. Lobry de Bruyn, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **19**. p. 236. 1900.

Endlich will ich noch die Ansichten von Bredig[1]) erwähnen, „dass wir in den meisten colloidalen Lösungen nur mechanische Gemenge, zweiphasige Gebilde mit ungeheurer Oberflächenentwickelung zwischen den beiden Phasen vor uns haben.“ . . . „Für die Auffassung der Colloide als zweiphasige Gebilde spricht die Thatsache, dass sich sehr viel ‚Sole‘, d. h. nach Graham flüssige Colloide, in vieler Beziehung vollständig ebenso verhalten wie Suspensionen, welche man künstlich hergestellt hat.“

Die Ansicht Bredig's, „die Sole sind äusserst feine mechanische Suspensionen“ (l. c. p. 22), halte ich für richtig. Aber der Nachweis der zweiphasigen Gebilde fehlt. Der feste und flüssige Aggregatzustand der schwebenden Teilchen sowie der Einfluss der Oberflächenspannung an der Grenze der zweiphasigen Gebilde bleiben unberücksichtigt. Auch kann ich der Theorie von Bredig (l. c. p. 15) nicht zustimmen, dass es sich bei der Coagulation um eine capillarelektrische Oberflächenverkleinerung handelt; ebensowenig der Annahme (l. c. p. 20), dass ein Colloid *B* von einem Colloid *A* sowohl im Gel- wie im Solzustand, die wir nur als graduelle Abstufungen einer ungeheuer feinen heterogenen Verteilung im Lösungsmittel auffassen, an ihrer gegenseitigen ungeheuren Berührungsfläche absorbirt wird.

---

§ 83. *Uebersicht der Resultate.* 1. Die Gleichgewichtsfiguren der Oberflächenspannung sind Kugelflächen (Kugeln, hohle Blasen oder Schaumwände) und unter Umständen gewundene ebene Schraubenflächen.

2. Bei dem Zusammenbringen von wässerigen Lösungen zweier chemischer Verbindungen entsteht eine neue chemische Verbindung oder ein Niederschlag, welcher zuerst flüssig ist, und nach kürzerer oder längerer Zeit erstarrt. Die Dauer des flüssigen Zustandes kann, je nach der Beschaffenheit der neuen chemischen Verbindung, eine Secunde bis einige Monate oder Jahre betragen. Es dauert Secunden oder Jahre, bis die neue chemische Verbindung ihren Gleichgewichtszustand erreicht hat.

---

1) G. Bredig, Anorganische Fermente. Contactchemische Studie. p. 11 u. 12. 8°. Leipzig 1901.

3. Kieselsäure wird bei Einwirkung wässeriger Lösungen von Alkalisilicat und Salzsäure aufeinander als flüssiger Niederschlag abgeschieden, bildet gleichzeitig eine wasserarme, klebrige, schwere Kieselsäurelösung *A* und eine wasserreiche, weniger klebrige, leichte Kieselsäurelösung *B*. An der gemeinsamen Grenzfläche beider Kieselsäurelösungen *A* und *B* ist eine Oberflächenspannung vorhanden, wie an der Grenze von Oel und Wasser. Die wasserarme Kieselsäurelösung *A* wird mit Bezug auf diese Eigenschaft der Kürze wegen als ölartige Flüssigkeit, die wasserreiche Kieselsäurelösung *B* als wässerige Flüssigkeit bezeichnet werden.

Aus einer durch lange Dialyse möglichst gereinigten wässerigen Kieselsäurelösung setzen sich nach einigen Monaten 2 mm grosse Tropfen ölartiger Kieselsäurelösung *A* am Boden eines verkorkten Glaskolbens ab.

4. Jedes Colloid — Eisenoxydhydrat, Eisenoxychlorid, Arsentrisulfid, Schwefel — bildet wie Kieselsäure mit Wasser zwei Lösungen, eine wasserarme Lösung *A* und eine wasserreiche Lösung *B*, die gleichzeitig nebeneinander bestehen und an ihrer gemeinsamen Grenzfläche eine Oberflächenspannung zeigen. Die erstere hat grösseres specifisches Gewicht und grössere Viscosität als letztere.

5. Lässt man eine wässerige Lösung der genannten Colloide allmählich eintrocknen — in einem Uhrglas, auf Glasplatten oder auf Quecksilber —, so scheidet sich für bestimmte Concentrationen aus der scheinbar homogenen wässerigen Lösung des Colloids die ölartige, colloidreiche Flüssigkeit *A* ab, und bildet im Innern der umgebenden colloidarmen Lösung unter dem Einfluss der Oberflächenspannung der gemeinsamen Grenzfläche Kugeln, hohle Blasen oder zusammenhängende Schaumwände.

6. Wie bei den Niederschlagmembranen aus zwei Lösungen verschiedener Salze braucht die Entstehung und Abscheidung der colloidreichen in der colloidarmen Lösung eine gewisse Zeit und eine gewisse Menge der colloidreichen Lösung, leitet durch Contactwirkung die Abscheidung der ganzen Menge colloidreicher Lösung ein, die an der betreffenden Stelle der Flüssigkeit sich bilden kann. Es scheidet sich also, wie bei den Niederschlagmembranen, aus zwei Lösungen verschiedener

Salze die colloidreiche (und also auch die gleichzeitig entstehende colloidarme) wässerige Lösung des Colloids in kurzen Zwischenräumen oder periodisch ab.

7. Bei Wasserabgabe kann sich die Oberflächenspannung an der Grenze der ölartigen und wässerigen Colloidlösung ändern. Sind die Lamellen der ölartigen Colloidlösung gleichwertig, so bilden sich Schaumwände mit Neigungswinkeln von 120°. Sind sie ungleichwertig, so können stumpfe oder spitze Neigungswinkel der Schaumwände auftreten. Dies kann auch eintreten, wenn eine Lamelle dünner ist, als die doppelte Wirkungsweite der Molecularkräfte ($< 0{,}0001$ mm), da in diesem Falle die Oberflächenspannung mit der Dicke der Lamelle abnimmt. Ist eine ölartige Lamelle fest geworden, so stehen die später entstandenen Lamellen normal zur festen Wand. Die aus klebriger Substanz bestehenden ölartigen Wände der Schaumzellen können fest werden und brechen, oder sich auflösen und verschwinden, während die anderen Schaumwände noch flüssig sind, oder sie können erstarren, ehe sie die von ihrer Oberflächenspannung geforderte Gleichgewichtslage angenommen haben. Dann entstehen statt geschlossener Schaumzellen offene Schaumzellen, die untereinander in Verbindung stehen, durch deren zerstörte Zwischenwände leicht Flüssigkeit von einer Zelle in die andere gelangen kann.

8. Unter dem Einfluss der Oberflächenspannung bilden dünnflüssige, ölartige Lamellen Kugeln, Blasen, kugelförmige Schaumwände und unter Umständen ebene Schraubenflächen. Feste dünne Lamellen rollen sich zu einem Hohlcylinder oder Hohlkegel zusammen. Lamellen aus sehr klebriger, ölartiger Flüssigkeit stehen zwischen beiden, verhalten sich ähnlich wie dünne feste Lamellen und rollen sich zu einem Hohlcylinder oder Hohlkegel zusammen, der dann allmählich wie ein flüssiger Schlauch in kugelförmige Blasen zerfällt, oder Anschwellungen und Einschnürungen bildet.

9. Ist die Lamelle aus sehr klebriger Flüssigkeit unsichtbar, dünner als die doppelte Wirkungsweite der Molecularkräfte ($< 0{,}0001$ mm), so nimmt die Oberflächenspannung mit der Dicke der Lamelle ab, die dickeren Teile des Hohlcylinders oder Hohlkegels werden concav und es entstehen

schraubenförmig gewundene, cylindrische oder kegelförmige Röhren. Die ursprünglich unsichtbaren und sehr dünnen Lamellen können später durch die unter 6. erwähnte Contactwirkung dicker werden, ohne ihre Gestalt merklich zu ändern.

10. In Uebereinstimmung mit vorstehenden theoretischen Betrachtungen scheiden sich im Innern einer Colloidlösung beim Eintrocknen auf Quecksilber kugelförmige Blasen aus, oder cylindrische und conische Röhren mit Schraubenwindungen, Anschwellungen und Einschnürungen, mit ebenen oder kugeligen Querwänden, oder mit schraubenförmig gewundenen Flächen (Wendeltreppen) oder Flächen in Form von Schneckenhäusern oder zusammenhängenden Schaumzellen. Die dicken Wände dieser Gebilde bestehen oft aus trüber, sehr klebriger Flüssigkeit. Die trübe oder milchige Beschaffenheit weist darauf hin, dass in homogener Flüssigkeit Teilchen anderer Lichtbrechung verteilt sind.

Bei Zubringen von Wasser entstehen im Innern der dicken Wände neue Hohlräume mit flüssigen feineren Wänden und wässerigem Inhalt, oft unter Volumenvermehrung und Aufquellen der dickflüssigen Massen.

11. Die auf Quecksilber erstarrten Lamellen zeigen parallel der Peripherie Zonen verschiedener Beschaffenheit, herrührend von der periodischen Abscheidung der ölartigen Colloidlösung, ferner Randfalten und oft Doppelbrechung mit optischer Axe normal zum Rande, aber von verschiedener Stärke. Beides erklärt sich durch dünne Schaumwände und Flüssigkeitsfäden, welche im Innern der Flüssigkeit abgeschieden werden, normal zur oberen und unteren Lamellenfläche stehen, beide Flächen gegeneinander ziehen und dadurch länger und dünner machen oder Randfalten erzeugen. Ohne die Schaumwände würden sich die Colloidtropfen nach allen Richtungen gleichmässig zusammenziehen, wie eine sich abkühlende Flüssigkeitsmasse. Die von der Oberflächenspannung der Schaumwände erzeugte Spannung erzeugt gleichzeitig die Doppelbrechung, deren Stärke mit der Anzahl der abgeschiedenen Schaumwände wechselt. Diese Doppelbrechung mit radialer Axe zeigt sich in entsprechender Weise an der Oberfläche von Luftblasen, welche in der erstarrten Lamelle eingebettet sind.

Die dünnen, oft unsichtbaren Schaumwände werden beim Abheben der erstarrten Lamelle dadurch sichtbar, dass das Quecksilber an ihnen weit stärker haftet, als an den anderen Teilen.

12. Beim Eintrocknen auf Glasplatten zieht sich die ölartige Colloidlösung an der Oberfläche der Blasen, Schaumzellen und Röhren anders zusammen als die umgebende colloidarme Flüssigkeit. Dadurch werden die Linien bestimmt, in denen die Lamelle bei weiterem Eintrocknen und Erstarren auf der Glasplatte zerreisst. Die Risse schneiden sich unter rechten Winkeln, wenn die noch flüssigen Schaumwände sich an schon erstarrten Schaumwänden angesetzt haben; unter Winkeln von 120°, wenn die zusammenstossenden Schaumwände flüssig und von gleicher Beschaffenheit waren und gleichzeitig erstarrt sind. Das erstere, der Neigungswinkel von 90°, ist der bei weitem häufigere Fall.

13. Zu beiden Seiten der Risse oder Sprünge ist die erstarrte Lamelle doppeltbrechend, mit optischer Axe normal zur Sprungrichtung. Doppelbrechung und Lage der optischen Axe erklären sich durch die Oberflächenspannung der im Innern der Lamelle verteilten Schaumwände und Fäden, wie bei der Doppelbrechung der auf Quecksilber erstarrten Lamellen oder am Rande der eingelagerten Luftblasen.

Bei einzelnen Colloiden, wie z. B. Kieselsäure, können die Schaumzellen in einzelnen Zonen so gross und die Schaumwände so dick werden, dass man sie mit dem Mikroskop leicht wahrnehmen kann. Die Schaumwände stehen dann normal zur Richtung der Sprünge.

14. An der Grenze der ölartigen colloidreichen und der wässerigen colloidarmen Lösung scheidet sich, wie an der Grenze heterogener Flüssigkeiten, die absorbirte Luft in Blasen ab.

15. Unsichtbare Schaumwände werden zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen sichtbar durch die an ihnen hängenden Luftbläschen, Krystalle oder Quecksilbertröpfchen, welche in dem dunklen Gesichtsfeld als helle Pünktchen hervortreten.

16. Kieselsäurelösung löst bei einer gewissen Concentration grosse Mengen Luft auf, und bildet damit eine ölartige, schaumhaltige Kieselsäurelösung, die von der wasserreicheren

Kieselsäurelösung durch eine Grenzfläche mit Oberflächenspannung getrennt ist, und bei Zusatz von mehr Wasser die aufgelöste Luft wieder abgiebt. Beim Eintrocknen wässeriger Kieselsäure scheiden sich nacheinander drei verschiedene Arten ölartiger, wässeriger Kieselsäurelösung aus der umgebenden kieselsäureärmeren Flüssigkeit ab.

Kieselsäurelösung wird in ähnlicher Weise trübe, wie geschmolzenes Benzoylcholesterin, welches zwischen 155° und 159° eine milchige Flüssigkeit bildet.

17. Die ölartige Flüssigkeit scheidet sich beim Eintrocknen wässeriger Kieselsäurelösungen periodisch aus und bildet einzelne Zonen, die parallel dem Rande verlaufen und bald mehr, bald weniger ölartige Flüssigkeit enthalten. Die ölartige Flüssigkeit ist zu erkennen in einzelnen Linsen oder Kugeln von 0,0003—0,2 mm Durchmesser mit grösserer Lichtbrechung als die Umgebung; in den aus diesen Kugeln entstandenen Sphärokrystallen mit negativer oder positiver Doppelbrechung und optischer Axe normal zur Kugeloberfläche; in trüben Stellen mit vielen kleinen Teilchen anderer Lichtbrechung; in Zonen mit grossen und kleinen Schaumzellen; in Zonen mit weiteren und engeren gewundenen Röhren, deren Wände ineinander geflossen sind.

Beim Eintrocknen grösserer Mengen wässeriger Kieselsäurelösung scheiden sich Kugeln oder elliptische Körner von 0,15—0,003 mm Durchmesser ab, vom Aussehen und den Eigenschaften der Stärkekörner, die wie diese Schichtenbildung und das Kreuz der Sphärokrystalle zeigen.

Während aber die Stärkekörner positive Doppelbrechung zeigen, kommt bei den *Kieselsäurekörnern* bald positive, bald negative Doppelbrechung vor. Auch sind die Kieselsäurekörner bei Zusatz von Wasser löslich.

Nach Zusatz von Alkalisilicat zu der wässerigen Kieselsäurelösung zeigen sich beim Eintrocknen mehr, aber kleinere, Linsen, Blasen und Sphärokrystalle als vorher. Der Alkaligehalt begünstigt also die Ausscheidung der ölartigen, wasserarmen Kieselsäurelösung.

Aus der reinsten Kieselsäurelösung setzten sich in 5 Monaten runde Linsen von 2—3 mm Durchmesser am Boden an, in welchen 4, 5, 6 bis 36 radiale Röhren mit Anschwellungen,

Einschnürungen und Schraubenwindungen gleichmässig verteilt lagen. Dieselben zeigten den charakteristischen Bau der Sphärokrystalle (aber mit grossen Schaumzellen) und einfach brechende oder doppeltbrechende Wandung der radialen Röhren. Dieselbe reinste Kieselsäurelösung gab auch beim Eintrocknen in dicken Schichten die grössten Kieselsäurekörner oder Stärkekörner aus Kieselsäure.

Diese Kieselsäurekörner gleichen den Myelinformen der Oelschäume und sind Sphärokrystalle mit sehr kleinen oder unsichtbaren Schaumzellen.

18. Die verschiedenen Zonen der erstarrten Kieselsäurelamellen speichern aus Wasser mit Methylenblau den Farbstoff verschieden schnell auf und färben sich verschieden, je nach der Anzahl offener Schaumzellen, die in der betreffenden Zone vorhanden sind. Die Schaumwände erscheinen dann hell auf blauem Grund.

19. Auch wässerige Lösungen anderer anorganischer Colloide, von Eisenoxydhydrat, Eisenoxychlorid, Arsentrisulfid und Schwefel, können ebenfalls Sphärokrystalle mit positiver, negativer oder indifferenter Doppelbrechung und mit grossen oder kleinen oder unsichtbaren Schaumzellen bilden.

20. Die durch Sprünge in einzelne Brocken geteilten eingetrockneten Lösungen von Kieselsäure oder Eisenoxydhydrat zeigen im Innern der Brocken kreisförmige Kerne, die von Newton'schen Farbenringen oder kreisförmigen oder spiralförmigen Sprüngen umgeben und häufig doppeltbrechend sind, indem sie das dunkle Kreuz der Sphärokrystalle zeigen mit optischer Axe normal zur Oberfläche der Kerne. In denselben Brocken können Stellen mit positiver und negativer Doppelbrechung nebeneinander liegen.

Aus Kieselsäure entwickelt sich bei Zusatz von Wasser die Luft vorzugsweise an diesen Kernen, die also aus ölartiger lufthaltiger Colloidlösung *A* entstanden sind, deren Grenze mit der umgebenden wasserärmeren Colloidlösung *B* Oberflächenspannung besass. Diese Oberflächenspannung war gegen die innen gelegene wasserreichere Colloidlösung *B* grösser, als gegen die aussen gelegene schon stärker eingetrocknete und wasserärmere Colloidlösung *B*. Die Newton'schen Ringe rühren von periodisch abgeschiedener Substanz her, mit grösserer Doppel-

brechung als die Umgebung; in seltenen Fällen von der Luftschicht zwischen der convexen Oberfläche des Kernes und der ebenen Glasfläche.

Die Kerne der Brocken von Eisenoxydhydrat entwickeln bei Zusatz von Wasser Luftblasen in ähnlicher Weise, wie Kieselsäure, aber in geringerer Menge.

21. Beim Eintrocknen der wässerigen Lösungen von Eisenoxydhydrat, Eisenoxychlorid, Arsentrichlorid und Schwefel treten ebenfalls Zonen auf mit Linsen, Blasen und Schaumzellen ölartiger Flüssigkeit, die später zu Sphärokrystallen oder Krystallen erstarren und deutlich erkennen lassen, dass die Krystallisation einer Schaumzelle die der Nachbarzelle nicht beeinflusst.

22. Aus einer wässerigen Lösung von Eisenoxydhydrat entsteht während des Eintrocknens eine scheinbar homogene Flüssigkeit, die während schneller Bewegung stark doppeltbrechend ist.

23. *Gallerte* von Kieselsäure, Eisenoxydhydrat etc. ist ein Gemenge von sehr dünnen flüssigen oder festen Lamellen mit einer anderen Flüssigkeit.

Die Oberfläche der Gallerte wirkt wie ein Japanischer Spiegel, lässt im reflectirten Sonnenlicht das Netzwerk von Schaumwänden durch kleine Verschiedenheiten der Krümmung der Oberfläche hervortreten.

Flüssige oder *steife Gallerte* sind Schaummassen mit flüssigen oder festen Schaumwänden und sehr kleinen oder unsichtbaren Schaumkammern.

Die flüssigen Lamellen und die wässerige Flüssigkeit können aus wasserarmer und wasserreicher Lösung desselben Colloids bestehen und eine flüssige Gallerte bilden. Zwei Brocken von flüssiger Gallerte mit flüssigen Schaumwänden können zusammenfliessen, indem die ölartige Flüssigkeit der Schaumwände sich vereinigt und die wasserreiche Colloidlösung im Innern der Schaumzellen ebenfalls zusammenfliesst.

Sind die Schaumwände erstarrt, so ist dieses Zusammenfliessen nicht mehr möglich, es ist eine steife Gallerte entstanden.

Bei Berührung (Impfung) mit schon erstarrter Masse desselben Colloids können die Lamellen aus noch flüssiger

ölartiger Colloidlösung zum Erstarren gebracht werden durch Contactwirkung. Der Vorgang ist ähnlich der Krystallisation einer überkalteten Salzlösung, in welcher durch Berührung mit einem festen Krystall die Krystallisation eingeleitet wird.

Das Erstarren der flüssigen Schaumwände oder die Krystallisation bleiben aus, solange eine unsichtbare Schicht wasserreicher Colloidlösung oder anderer Flüssigkeit die wirkliche Berührung und damit die Contactwirkung verhindert.

24. *Colloidale Lösungen.* Die wässerigen Lösungen der Colloide sind scheinbare oder falsche Lösungen (Pseudolösungen), ähnlich der Milch oder den Emulsionen der Fettkügelchen, die in einer homogenen wässerigen Flüssigkeit schweben. Die schwebenden Teilchen und die umgebende wässerige Lösung sind wässerige Lösungen desselben Colloids von verschiedener Concentration und verschiedener Viscosität, mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze. Die schwebenden Teilchen können kleiner als eine halbe Lichtwelle und unsichtbar sein.

In einer colloidalen Lösung können mehrere schwebende Teilchen sich zu einem grösseren vereinigen, indem mehrere Kugeln zu einer grösseren zusammenfliessen oder mehrere Blasenwände zusammenfliessen und aneinander hängende Blasen oder Schaumflocken oder Schaum bilden.

Wegen der grossen Viscosität nehmen die Blasen und Schaumwände der schwebenden ölartigen Flüssigkeit *A* sehr langsam die Kugelgestalt an, die ihrem Gleichgewichtszustand entspricht. Die in der Flüssigkeit *B* schwebenden Teilchen werden ehe sie erstarren und nachdem sie erstarrt sind — durch zu lange dauernden flüssigen Zustand, oder die Einwirkung des Wassers, oder durch Wasserabgabe bei der Verdunstung oder durch kleine Mengen fremder Substanz, welche hinzutritt — dieselben Formen haben können, welche flüssige Niederschläge zeigen. Also Kugeln, Blasen, zusammenhängende Schaumzellen, cylindrische und konische Röhren mit Anschwellungen, Einschnürungen und Querwänden, Schraubenwindungen und Wellenlinien, Schraubenflächen oder Schneckenhäuser, Sphärokrystalle mit grossen oder kleinen Schaumzellen, mit starker oder schwacher Doppelbrechung.

Das specifische Gewicht der Trübungen, Emulsionen und

art, welches zu einem Heberbarometer führte; durch die
ere ging ein dünn ausgezogenes Glasröhrchen *K*, mittels
den gereinigter und getrockneter Wasserstoff (elektrolytisch
er zum Teil auch aus Zink und Schwefelsäure hergestellt)
den flüssigen Stickstoff eingeleitet werden konnte; diese
assregel, welche auch Estreicher[1]) für die Bestimmung

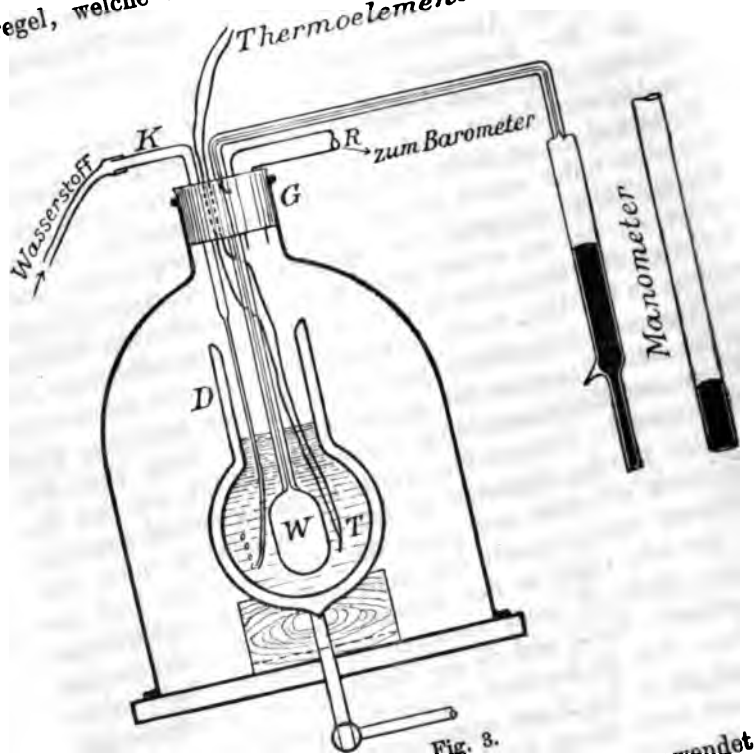


Fig. 3.

der Dampfspannungscurve des Sauerstoffs angewendet worden
ist, hatte den Zweck, die *Siedeverzüge* hintan zu halten, welche
sich sonst im flüssigen Stickstoff namentlich bei sehr geringen
Drucken in hohem Maasse einstellen. Es meint zwar Baly[2]),
es genüge zur Vermeidung der Siedeverzüge nur dann der

1) T. Estreicher, Phil. Mag. (5) **40**. p. 454. 1895.
2) E. C. C. Baly, Phil. Mag. **49**. p. 526. 1900.

grosse Menge salzarmer Lösung *B* und eine kleine Menge salzreicher Lösung *A*. Die salzarme Lösung *B* ist die gewöhnliche Salzlösung (vgl. § 59).

26. *Flockung und Gerinnung der colloidalen Lösungen.* Eine colloidale Lösung gerinnt oder coagulirt zu einer flüssigen Gallerte, wenn die flüssigen Lamellen der ölartigen wasserarmen Colloidlösung *A* zusammenfliessen und aneinander hängende Schaumwände, Schaumflocken oder eine zusammenhängende Schaummasse bilden. Das Zusammenfliessen oder die Gerinnung kann herbeigeführt werden durch mechanische Erschütterungen oder durch periodische Ausbreitung sehr kleiner Mengen fremder Flüssigkeit an der Grenzfläche von ölartiger und wässeriger Colloidlösung, wie bei der Klärung und Flockenbildung trüber Lösungen.

Dass besonders Elektrolyte und von diesen die Salzlösungen dreiwertiger Metalle die Flockenbildung und Klärung trüber oder colloidaler Lösungen herbeiführen, fand ich nicht bestätigt.

Die zu grösseren Schaumflocken vereinigten Teilchen können schnell zu Boden sinken, dort zu einer grösseren Masse (Kuchen, Brocken, Klumpen) flüssiger Gallerte zusammenfliessen unter der darüber stehenden wasserreichen Colloidlösung *B* (Serum). Ob dann in der Gallerte die ganze wasserarme Colloidlösung *A* enthalten ist, bleibt ungewiss. Die flüssige Gallerte kann sich später in eine steife Gallerte verwandeln durch Erstarren der flüssigen Schaumwände.

27. Die Schaumflocken mit flüssigen Schaumwänden können sich an der Seitenwand der Glasgefässe ansetzen und positive oder negative Photodromie zeigen.

28. *Quellung.* Die flüssigen oder festen Schaumwände können bei Wasseraufnahme sich ganz oder teilweise wieder lösen, und die Schaumflocken oder die Gallerte können wieder in eine colloidale Lösung übergehen.

Die Schaumkammern der Schaumflocken oder der flüssigen Gallerte können in Wasser oder in anderen Flüssigkeiten ihr Volumen vergrössern oder verkleinern, indem durch die flüssigen Schaumwände Wasser nach innen oder aussen tritt oder diffundirt. Die Schaumflocken oder die flüssige Gallerte kann aufquellen oder schrumpfen (eingehen). Die Schaumflocken

colloidalen Lösungen wird durch die mit constanter Geschwindigkeit fallenden oder steigenden Teilchen beeinflusst. Der Gefrierpunkt und Siedepunkt der colloidalen Lösungen hängt vom Gefrierpunkt und Siedepunkt der wasserreichen Colloidlösung *B* ab. Also hauptsächlich von Wasser, aber gar nicht von Natur und Menge der in der wasserreichen Colloidlösung *B* schwebenden wasserarmen Colloidlösung *A*.

Colloidale Lösungen reflectiren in ihrem Innern diffuses Licht, das normal zu den beleuchtenden Strahlen teilweise oder ganz linear polarisirt ist, mit Polarisationsebene parallel der Reflexionsebene, entsprechend einem Polarisationswinkel von 45°.

Colloidale Schwefellösung zeigte nach einiger Zeit vorübergehend die Farben des Abendhimmels nach Sonnenuntergang. Das diffus reflectirte Licht konnte zuweilen auch senkrecht zur Reflexionsebene polarisirt sein in den höheren Schichten der Schwefellösung.

Colloidale Lösungen ändern bei Flüssigkeitsströmungen in ihrem Innern die Formen der dünnen unsichtbaren Lamellen von ölartiger Flüssigkeit *A* und zeigen eine ganz andere innere Reibung oder Viscosität, als gewöhnliche homogene Flüssigkeiten. Die Erscheinungen werden besonders verwickelt, sobald die Lamellen der ölartigen Flüssigkeit dünner als die doppelte Wirkungsweite der Molecularkräfte ($< 0{,}0001$ mm) sind, und die Oberflächenspannung mit der Lamellendicke abnimmt. Dann muss sich auch die Viscosität mit dieser Lamellendicke ändern.

Je kleiner die Oberflächenspannung an der Grenze der beiden Lösungen desselben Colloids ist, je weniger die beiden Lösungen in Dichtigkeit, Lichtbrechung und Viscosität verschieden sind, je kleiner die Teilchen der colloidreichen Substanz sind, die in der colloidarmen wässerigen Lösung schweben, um so mehr wird die colloidale Lösung einer gewöhnlichen wahren Lösung ähnlich sein. Es werden zwischen trüben Lösungen oder Emulsionen und wahren Lösungen alle Uebergänge existiren.

25. Colloide unterscheiden sich nur quantitativ von gewöhnlichen Salzen, die auch mit Wasser zwei Lösungen bilden, mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Gr[illegible]

Versuchen, in welchen wir Stickstoff ohne Durchleiten von Wasserstoff zum Erstarren brachten, und in welchen wir mit einem noch $^1/_{100}$ Millivolt angebenden Voltmeter von Siemens & Halske die Erstarrungstemperatur maassen, haben wir auch nie andere Erstarrungspunkte beobachtet, als bei den späteren Versuchen, in welchen wir grösstenteils auch dieses Millivoltmeter zur ungefähren Controle mit angeschlossen hatten. Der verdampfte Stickstoff wurde bis zu einem Druck von 150 mm mittels einer Wasserluftpumpe fortgeschafft; für kleinere Drucke wurde eine Bianchi'sche Pumpe mit oscillirendem Kolben verwendet, die von einem einpferdigen Elektromotor angetrieben wurde, und einen Raum von 9 Liter Inhalt in 2 Minuten auf 4 mm leer zu pumpen im stande war. Um den Druck im Recipienten bequem reguliren und längere Zeit constant halten zu können, war an die Saugleitung ein mikrometrisch verstellbarer Hahn angeschlossen, durch den Luft in die Pumpenleitung eingelassen werden konnte. Das Thermoelement *T*, welches neben dem Wasserstoffthermometer eingeführt war, wurde einfach zwischen die beiden Gummistopfenhälften oder zwischen Gummistopfen und Glastubus eingeklemmt. Der *Erstarrungspunkt* des ganz reinen Stickstoffs ist ein sehr gut definirter Punkt. Ist der Druck unter dem Recipienten auf ca. 90 mm vermindert, so bildet sich bei weiterer Druckerniedrigung an der Flüssigkeitsoberfläche Stickstoffeis, das zunächst als trübe, schwach blassgraue Masse erscheint und zu Boden sinkt. Gleichzeitig entwickelt sich an dem aus dem Capillarrohre austretenden Wasserstoffstrom ein dünnes, rohrartiges Stück von festem Stickstoff, das beim Erschüttern der Capillare zu Boden fällt und dann wieder schmilzt. *Die Dichte des festen Stickstoffs ist somit grösser als die des flüssigen*, das heisst grösser als 0,791, und zwar wahrscheinlich nicht unerheblich grösser. Bei weiterer Abkühlung des Gemisches aus flüssigem und festem Stickstoff tritt allmählich eine vollständige Erstarrung des ganzen Gemisches ein. Bei einem Druck von 89 bis 77 mm ist die Füllung in Stickstoffeis verwandelt, das weiss aussieht und einen ähnlichen Eindruck macht, wie wässeriger Schnee; flüssiger Stickstoff, welcher bis zum Erstarrungspunkt hin leicht beweglich ist, geht in eine etwas gallertartig aussehende Masse über, bevor er gefriert.

werden bei dem Aufquellen specifisch leichter und steigen unter Umständen in der umgebenden Flüssigkeit in die Höhe.

Schaumflocken oder steife Gallerte mit festen Schaumwänden und geschlossenen Schaumkammern können ihr Volumen nicht verändern in Wasser oder in anderen Flüssigkeiten, können nicht aufquellen oder schrumpfen, da die festen Schaumwände für Wasser undurchdringlich sind. Steife Gallerte quellen nicht auf.

Bei Kieselsäure und Schwefel bilden sich solche Schaummassen mit festen Wänden.

29. *Sehr kleine* Mengen fremder Substanz können die Löslichkeit der festen Schaumwände oder das Zusammenfliessen oder das Erstarren flüssiger Schaumwände befördern und damit die Gestalt der Schaumzellen und den Vorgang der Quellung beeinflussen. Diese kleinen Mengen Substanz können sich in den Colloidlösungen unter dem Einfluss des Lichtes und der Luft bilden und die Oberflächenspannung in der Oberfläche der Schaumwände, deren Viscosität oder die Gestalt, Lage, Festigkeit, Haltbarkeit und Bewegung der Schaumzellen wesentlich modificiren. Die Substanz der Schaumwände kann erstarren, ehe sie den von der Oberflächenspannung und Schwerkraft bedingten Gleichgewichtszustand erreicht hat.

30. Salzlösungen oder Glasflächen können die Flockenbildung in wässerigen Schwefellösungen begünstigen. Die Schwefelflocken setzen sich, wie die Oellinsen und Flocken aus Calciumcarbonat, an den Kritzen von Glasflächen an. Die Schaumflocken von Schwefel zeigen bald positive, bald negative Photodromie. Die Dauer des flüssigen Zustandes der wasserarmen und wasserreichen Schwefellösung kann 1 Stunde oder viele Tage betragen, die colloidalen Schwefellösungen können sehr unbeständig oder beständig sein.

31. Wässerige Schwefellösung zerfällt in verdünnten Lösungen von Zucker oder von verschiedenen Salzen in zahlreiche dünne Strahlen mit Anschwellungen und Tropfen am unteren Ende, die aus aneinander hängenden Schaumzellen bestehen. Die Strahlen mit den Anschwellungen und Tropfen quellen auf, indem die Schaumzellen mit unsichtbaren flüssigen Schaumwänden im Innern der Tropfen ihr Volumen durch Wasseraufnahme vergrössern, specifisch leichter werden und

in die Höhe steigen. Die Volumenzunahme der Schaumzellen ist am Rande der Tropfen grösser als im Innern.

Gleichzeitig entstehen dünne Lamellen ölartiger Flüssigkeit, die an den dickeren Stellen trübe erscheinen, Teilchen anderer Lichtbrechung und zwar auch Schaumzellen enthalten, da sie ebenfalls aufquellen, specifisch leichter werden und aufsteigen.

32. Aus den Linsen und Blasen der ölartigen, wasserarmen Schwefellösung entstehen Krystallbüschel, radiale Röhren mit doppeltbrechenden Schaumwänden oder radial angeordnete doppeltbrechende Krystalle mit ebenen Flächen und runden Hohlräumen, die auch aus Schaummassen mit flüssigen Schaumwänden entstanden sind, wie die gewöhnlichen Krystalle aus wässerigen Salzlösungen (§§ 59 u. 60).

Heidelberg, den 5. August 1902.

(Eingegangen 11. August 1902.)

2. *Ueber den angeblichen Umwandlungspunkt des Cadmiumsulfat-Hydrats $CdSO_4$, $^8/_3 H_2O$; von H. v. Steinwehr.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Zur Aufklärung der Unregelmässigkeiten, welche die Herren Jaeger und Wachsmuth[1]) an einigen Weston'schen Cadmiumelementen mit festem $CdSO_4$, $^8/_3 H_2O$ als Bodenkörper und 14,3 proc. Amalgam in der Nähe von 0° gefunden hatten, stellten die Herren Kohnstamm und Cohen[2]) vor einiger Zeit Messungen über die Löslichkeit dieses Salzes bei verschiedenen Temperaturen an. Sie vermuteten nämlich, dass die Ursache dieser Störungen in einer Umwandlung des Cadmiumsulfats zu suchen sei, wie ja bekanntlich bei den Clarkelementen in analoger Weise eine Umwandlung des Zinksulfats bei 39° stattfindet. Aus ihren Versuchen glaubten sie in der That den Schluss ziehen zu dürfen, dass sich das krystallisirte Cadmiumsulfat bei 15° ohne Veränderung des Wassergehaltes in eine andere Modification umwandelt; die Verfasser folgerten daraus, dass die Cadmiumelemente unter 15° C. nicht gebraucht werden dürften.

In neuerer Zeit hat allerdings Hr. Cohen selbst gezeigt[3]), dass die erwähnten Unregelmässigkeiten im wesentlichen auf das Verhalten des bei den Elementen benutzten 14,3 proc. Cadmiumalgams zurückzuführen sind, da dieses in der Nähe von 0° eine Umwandlung erleidet. Später ist ferner von den Herren Jaeger und Lindeck[4]) nachgewiesen worden, dass bei Verwendung von 12- und 13 proc. Cadmiumamalgam weder bei 0° die Elemente Unregelmässigkeiten zeigen, noch auch in der Curve der elektromotorischen Kraft bei 15° das geringste Anzeichen einer eintretenden Umwandlung des Cad-

1) W. Jaeger u. R. Wachsmuth, Wied. Ann. **59.** p. 575. 1896.
2) Ph. Kohnstamm u. E. Cohen, Wied. Ann. **65.** p. 344. 1898.
3) E. Cohen, Zeitschr. f. phys. Chem. **34.** p. 621. 1900.
4) W. Jaeger u. St. Lindeck, Zeitschr. f. phys. Chem. **35.** p. 98. 1900; Ann. d. Phys. **3.** p. 366. 1900; Zeitschr. f. Instrumentenk. **20.** p. 317. 1900.

miumsalzes zu bemerken ist, selbst wenn die Elemente lange vorher auf 0° gehalten wurden.

Daraus geht hervor, dass die eingangs erwähnten Unregelmässigkeiten durch die von Hrn. Cohen gefundene Umwandlung des 14,3 proc. Cadmiumamalgams ausreichend erklärt sind, und dass in dem Verhalten der Elemente überhaupt keine Veranlassung liegt, nach Eigentümlichkeiten des Cadmiumsulfats zu suchen.

Es erschien daher geboten, die Versuche, aus denen die Herren Kohnstamm und Cohen auf solche Anomalien schliessen, zu wiederholen, um so mehr, da es sich bei den Abweichungen um kleine Grössen, nämlich höchstens $^2/_{1000}$ der gelösten Menge handelt, welche möglicherweise als Versuchsfehler aufgefasst werden können.

Eine frühere Arbeit von Hrn. Barnes[1]), welche ebenfalls eine Bestätigung dieser Umwandlung liefern sollte, ist, wie bereits von anderer Seite mitgeteilt wurde[2]), dadurch hinfällig, dass die von ihm verwendeten Elemente mit 14,3 proc. Cadmiumamalgam zusammengesetzt waren, sodass die Erscheinungen, welche Hr. Barnes auf eine Umwandlung des $CdSO_4$, $^8/_3 H_2O$ zurückführt, in Wirklichkeit von den verwendeten Amalgamen herrühren.

Löslichkeitsbestimmungen.

Die Löslichkeitsbestimmungen habe ich im wesentlichen auf die gleiche Art ausgeführt, wie die Herren Kohnstamm und Cohen. Benutzt wurde ein grosser Thermostat von etwa 60 Liter Inhalt, in dem die Flaschen, die an einer horizontalen Axe befestigt waren, durch einen Elektromotor in mässig schneller rotirender Bewegung erhalten wurden, sodass ihr Inhalt gut durchgeschüttelt wurde. Diese Vorrichtung diente zugleich als Rührer.

Die Temperatur des Zimmers war meist nur wenig niedriger als die des Thermostaten, sodass, um eine Regulirflamme benutzen zu können, noch kaltes Wasser von 11 bis 13° aus der Leitung durch ein im Thermostaten befind-

1) H. T. Barnes, Journ. of phys. Chem. 4. p. 389. 1900.
2) W. Jaeger u. St. Lindeck, l. c.

liches Schlangenrohr hindurchgeleitet wurde. Die Schwankungen der Thermostatentemperatur betrugen dann nur etwa $\pm 0{,}01$. Selbst bei einer Zimmertemperatur von 22—24° gelang es bei einer Temperatur des Leitungswassers von 11° den Thermostaten innerhalb der genannten Grenzen bei 15° constant zu halten. Nur als bei der letzten Messung (Punkt bei 13,7°) das Leitungswasser selbst ca. 13° hatte, während die Zimmertemperatur (ca. 24°) bedeutend höher als die der Thermostaten war, schwankte in diesem einzigen Falle die Temperatur um $\pm 0{,}05°$.

Das Präparat war reinstes Kahlbaum'sches $CdSO_4$, $^8/_3 H_2O$ aus demselben Vorrat, der vorher schon zum Teil von den Herren Jaeger und Lindeck zur Herstellung ihrer Normalelemente gebraucht worden war. Die Krystalle waren klar und zeigten keine Neigung zum Verwittern. Drei Bestimmungen des Krystallwassergehaltes wurden vorgenommen: zwei Bestimmungen an den Krystallen, wie sie aus der Präparatenflasche kamen, ergaben beide 18,60 Proc. Krystallwasser. Eine Bestimmung am Schlusse der Löslichkeitsbestimmungen an Krystallen, die in den geschüttelten Lösungen übrig geblieben waren und die schnell zwischen Fliesspapier getrocknet und sofort gewogen wurden, ergab 18,62 Proc. Wasser, während die Herren Kohnstamm und Cohen 18,70 Proc. gefunden hatten, und der theoretische Wert, nach der neuerdings festgelegten Atomgewichtstabelle, 18,75 Proc. betragen sollte. Die Krystalle wurden zur Bestimmung des Wassergehaltes im Porzellantiegel gewogen und dann öfters (6—8mal) vorsichtig bis zu constantem Gewichte im bedeckten Tiegel erhitzt. Es wurden immer 4 bis 5 g Substanz hierzu verwendet.

Zu den Löslichkeitsversuchen wurden die Flaschen anfangs mit feingepulvertem Salze beschickt und mit Wasser etwa zur Hälfte aufgefüllt. Vor jeder Bestimmung wurde Wasser hinzugefügt, sodass man sicher von einer ungesättigten Lösung ausging. Die Flaschen waren mit gut schliessenden Korkstopfen und darüber gezogenen Gummikappen wasserdicht verschlossen.

Bei jedem Löslichkeitsversuche wurden die Flaschen mindestens 2 Stunden lang bei constanter Temperatur geschüttelt. In Abständen von je einer Stunde wurde dann eine

Flasche herausgenommen und auf einen Teil ihres Inhaltes analysirt. Sobald eine Flasche aus dem Thermostaten herausgenommen war, wurde sie geöffnet und sodann sofort wieder durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den zwei Glasröhren hindurchgeführt waren, eine ganz kurze, an die ein Blasebalg aus Gummi angeschlossen war und eine längere, die bis in die Mitte der Flüssigkeit eintauchte und durch einen Wattepfropf verschlossen war, um feste Krystalle zurückzuhalten. Auf das obere Ende dieser letzteren Röhre wurde dann mit einem kurzen Stücke engen Gummischlauches eine sorgfältig gereinigte und getrocknete 25 ccm-Pipette aufgesetzt, in welche die Flüssigkeit vermittelst des Gummiballes schnell hineingedrückt wurde, bis sie etwa zur Hälfte damit gefüllt war.

Sodann wurde die Pipette zum grossen Teil in einen beleckten Porzellantiegel entleert, und dieser sofort gewogen. Die ganze Operation vom Herausnehmen der Flasche an bis zur beendigten Wägung dauerte immer ca. 10 Min., wovon man sich jedesmal nach der Uhr überzeugte, und wurde bei sämtlichen Versuchen in der gleichen Weise vorgenommen.

Nach der Wägung wurden die Tiegel in einen mit kleiner Flamme geheizten Trockenschrank gestellt, in dem sie gewöhnlich 7—8 Stunden bedeckt standen, innerhalb deren alle Flüssigkeit verdampft war. Die Erwärmung geschah so vorsichtig, dass fast niemals etwas von der Substanz durch Decrepitiren der Krystalle an den Deckel geschleudert wurde.

Nach dem vollständigen Eintrocknen wurden die Tiegel genau so behandelt, wie es bei der Krystallwasserbestimmung geschehen war, d. h. öfters längere Zeit vorsichtig bis zu constantem Gewicht erhitzt.

Die Reihenfolge der Temperaturen, bei denen Löslichkeitsbestimmungen vorgenommen wurden, war die folgende: 15, 16, 17, 18, 19, 25° und schliesslich noch 13,7°. Nach Beendigung dieser Versuchsreihe wurde die Bestimmung bei 15° noch einmal in drei aufeinander folgenden Versuchen wiederholt, da dieser Punkt als erster der ganzen Reihe etwas ungenauer bestimmt worden war als die späteren.

Ich lasse hier die zahlenmässigen Resultate folgen. Die Versuche sind in den Horizontalreihen von links nach rechts

brechung als die Umgebung; in seltenen Fällen von der Luftschicht zwischen der convexen Oberfläche des Kernes und der ebenen Glasfläche.

Die Kerne der Brocken von Eisenoxydhydrat entwickeln bei Zusatz von Wasser Luftblasen in ähnlicher Weise, wie Kieselsäure, aber in geringerer Menge.

21. Beim Eintrocknen der wässerigen Lösungen von Eisenoxydhydrat, Eisenoxychlorid, Arsentrichlorid und Schwefel treten ebenfalls Zonen auf mit Linsen, Blasen und Schaumzellen ölartiger Flüssigkeit, die später zu Sphärokrystallen oder Krystallen erstarren und deutlich erkennen lassen, dass die Krystallisation einer Schaumzelle die der Nachbarzelle nicht beeinflusst.

22. Aus einer wässerigen Lösung von Eisenoxydhydrat entsteht während des Eintrocknens eine scheinbar homogene Flüssigkeit, die während schneller Bewegung stark doppeltbrechend ist.

23. *Gallerte* von Kieselsäure, Eisenoxydhydrat etc. ist ein Gemenge von sehr dünnen flüssigen oder festen Lamellen mit einer anderen Flüssigkeit.

Die Oberfläche der Gallerte wirkt wie ein Japanischer Spiegel, lässt im reflectirten Sonnenlicht das Netzwerk von Schaumwänden durch kleine Verschiedenheiten der Krümmung der Oberfläche hervortreten.

Flüssige oder *steife Gallerte* sind Schaummassen mit flüssigen oder festen Schaumwänden und sehr kleinen oder unsichtbaren Schaumkammern.

Die flüssigen Lamellen und die wässerige Flüssigkeit können aus wasserarmer und wasserreicher Lösung desselben Colloids bestehen und eine flüssige Gallerte bilden. Zwei Brocken von flüssiger Gallerte mit flüssigen Schaumwänden können zusammenfliessen, indem die ölartige Flüssigkeit der Schaumwände sich vereinigt und die wasserreiche Colloidlösung im Innern der Schaumzellen ebenfalls zusammenfliesst.

Sind die Schaumwände erstarrt, so ist dieses Zusammenfliessen nicht mehr möglich, es ist eine steife Gallerte entstanden.

Bei Berührung (Impfung) mit schon erstarrter Masse desselben Colloids können die Lamellen aus noch flüssiger

ölartiger Colloidlösung zum Erstarren gebracht werden durch Contactwirkung. Der Vorgang ist ähnlich der Krystallisation einer überkalteten Salzlösung, in welcher durch Berührung mit einem festen Krystall die Krystallisation eingeleitet wird.

Das Erstarren der flüssigen Schaumwände oder die Krystallisation bleiben aus, solange eine unsichtbare Schicht wasserreicher Colloidlösung oder anderer Flüssigkeit die wirkliche Berührung und damit die Contactwirkung verhindert.

24. *Colloidale Lösungen.* Die wässerigen Lösungen der Colloide sind scheinbare oder falsche Lösungen (Pseudolösungen), ähnlich der Milch oder den Emulsionen der Fettkügelchen, die in einer homogenen wässerigen Flüssigkeit schweben. Die schwebenden Teilchen und die umgebende wässerige Lösung sind wässerige Lösungen desselben Colloids von verschiedener Concentration und verschiedener Viscosität, mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze. Die schwebenden Teilchen können kleiner als eine halbe Lichtwelle und unsichtbar sein.

In einer colloidalen Lösung können mehrere schwebende Teilchen sich zu einem grösseren vereinigen, indem mehrere Kugeln zu einer grösseren zusammenfliessen oder mehrere Blasenwände zusammenfliessen und aneinander hängende Blasen oder Schaumflocken oder Schaum bilden.

Wegen der grossen Viscosität nehmen die Blasen und Schaumwände der schwebenden ölartigen Flüssigkeit *A* sehr langsam die Kugelgestalt an, die ihrem Gleichgewichtszustand entspricht. Die in der Flüssigkeit *B* schwebenden Teilchen werden ehe sie erstarren und nachdem sie erstarrt sind — durch zu lange dauernden flüssigen Zustand, oder die Einwirkung des Wassers, oder durch Wasserabgabe bei der Verdunstung oder durch kleine Mengen fremder Substanz, welche hinzutritt — dieselben Formen haben können, welche flüssige Niederschläge zeigen. Also Kugeln, Blasen, zusammenhängende Schaumzellen, cylindrische und konische Röhren mit Anschwellungen, Einschnürungen und Querwänden, Schraubenwindungen und Wellenlinien, Schraubenflächen oder Schneckenhäuser, Sphärokrystalle mit grossen oder kleinen Schaumzellen, mit starker oder schwacher Doppelbrechung.

Das specifische Gewicht der Trübungen, Emulsionen und

colloidalen Lösungen wird durch die mit constanter Geschwindigkeit fallenden oder steigenden Teilchen beeinflusst. Der Gefrierpunkt und Siedepunkt der colloidalen Lösungen hängt vom Gefrierpunkt und Siedepunkt der wasserreichen Colloidlösung *B* ab. Also hauptsächlich von Wasser, aber gar nicht von Natur und Menge der in der wasserreichen Colloidlösung *B* schwebenden wasserarmen Colloidlösung *A*.

Colloidale Lösungen reflectiren in ihrem Innern diffuses Licht, das normal zu den beleuchtenden Strahlen teilweise oder ganz linear polarisirt ist, mit Polarisationsebene parallel der Reflexionsebene, entsprechend einem Polarisationswinkel von 45°.

Colloidale Schwefellösung zeigte nach einiger Zeit vorübergehend die Farben des Abendhimmels nach Sonnenuntergang. Das diffus reflectirte Licht konnte zuweilen auch senkrecht zur Reflexionsebene polarisirt sein in den höheren Schichten der Schwefellösung.

Colloidale Lösungen ändern bei Flüssigkeitsströmungen in ihrem Innern die Formen der dünnen unsichtbaren Lamellen von ölartiger Flüssigkeit *A* und zeigen eine ganz andere innere Reibung oder Viscosität, als gewöhnliche homogene Flüssigkeiten. Die Erscheinungen werden besonders verwickelt, sobald die Lamellen der ölartigen Flüssigkeit dünner als die doppelte Wirkungsweite der Molecularkräfte ($< 0{,}0001$ mm) sind, und die Oberflächenspannung mit der Lamellendicke abnimmt. Dann muss sich auch die Viscosität mit dieser Lamellendicke ändern.

Je kleiner die Oberflächenspannung an der Grenze der beiden Lösungen desselben Colloids ist, je weniger die beiden Lösungen in Dichtigkeit, Lichtbrechung und Viscosität verschieden sind, je kleiner die Teilchen der colloidreichen Substanz sind, die in der colloidarmen wässerigen Lösung schweben, um so mehr wird die colloidale Lösung einer gewöhnlichen wahren Lösung ähnlich sein. Es werden zwischen trüben Lösungen oder Emulsionen und wahren Lösungen alle Uebergänge existiren.

25. Colloide unterscheiden sich nur quantitativ von gewöhnlichen Salzen, die auch mit Wasser zwei Lösungen bilden, mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze, eine

grosse Menge salzarmer Lösung *B* und eine kleine Menge salzreicher Lösung *A*. Die salzarme Lösung *B* ist die gewöhnliche Salzlösung (vgl. § 59).

26. *Flockung und Gerinnung der colloidalen Lösungen.* Eine colloidale Lösung gerinnt oder coagulirt zu einer flüssigen Gallerte, wenn die flüssigen Lamellen der ölartigen wasserarmen Colloidlösung *A* zusammenfliessen und aneinander hängende Schaumwände, Schaumflocken oder eine zusammenhängende Schaummasse bilden. Das Zusammenfliessen oder die Gerinnung kann herbeigeführt werden durch mechanische Erschütterungen oder durch periodische Ausbreitung sehr kleiner Mengen fremder Flüssigkeit an der Grenzfläche von ölartiger und wässeriger Colloidlösung, wie bei der Klärung und Flockenbildung trüber Lösungen.

Dass besonders Elektrolyte und von diesen die Salzlösungen dreiwertiger Metalle die Flockenbildung und Klärung trüber oder colloidaler Lösungen herbeiführen, fand ich nicht bestätigt.

Die zu grösseren Schaumflocken vereinigten Teilchen können schnell zu Boden sinken, dort zu einer grösseren Masse (Kuchen, Brocken, Klumpen) flüssiger Gallerte zusammenfliessen unter der darüber stehenden wasserreichen Colloidlösung *B* (Serum). Ob dann in der Gallerte die ganze wasserarme Colloidlösung *A* enthalten ist, bleibt ungewiss. Die flüssige Gallerte kann sich später in eine steife Gallerte verwandeln durch Erstarren der flüssigen Schaumwände.

27. Die Schaumflocken mit flüssigen Schaumwänden können sich an der Seitenwand der Glasgefässe ansetzen und positive oder negative Photodromie zeigen.

28. *Quellung.* Die flüssigen oder festen Schaumwände können bei Wasseraufnahme sich ganz oder teilweise wieder lösen, und die Schaumflocken oder die Gallerte können wieder in eine colloidale Lösung übergehen.

Die Schaumkammern der Schaumflocken oder der flüssigen Gallerte können in Wasser oder in anderen Flüssigkeiten ihr Volumen vergrössern oder verkleinern, indem durch die flüssigen Schaumwände Wasser nach innen oder aussen tritt oder diffundirt. Die Schaumflocken oder die flüssige Gallerte kann aufquellen oder schrumpfen (eingehen). Die Schaumflocken

werden bei dem Aufquellen specifisch leichter und steigen unter Umständen in der umgebenden Flüssigkeit in die Höhe.

Schaumflocken oder steife Gallerte mit festen Schaumwänden und geschlossenen Schaumkammern können ihr Volumen nicht verändern in Wasser oder in anderen Flüssigkeiten, können nicht aufquellen oder schrumpfen, da die festen Schaumwände für Wasser undurchdringlich sind. Steife Gallerte quellen nicht auf.

Bei Kieselsäure und Schwefel bilden sich solche Schaummassen mit festen Wänden.

29. *Sehr kleine* Mengen fremder Substanz können die Löslichkeit der festen Schaumwände oder das Zusammenfliessen oder das Erstarren flüssiger Schaumwände befördern und damit die Gestalt der Schaumzellen und den Vorgang der Quellung beeinflussen. Diese kleinen Mengen Substanz können sich in den Colloidlösungen unter dem Einfluss des Lichtes und der Luft bilden und die Oberflächenspannung in der Oberfläche der Schaumwände, deren Viscosität oder die Gestalt, Lage, Festigkeit, Haltbarkeit und Bewegung der Schaumzellen wesentlich modificiren. Die Substanz der Schaumwände kann erstarren, ehe sie den von der Oberflächenspannung und Schwerkraft bedingten Gleichgewichtszustand erreicht hat.

30. Salzlösungen oder Glasflächen können die Flockenbildung in wässerigen Schwefellösungen begünstigen. Die Schwefelflocken setzen sich, wie die Oellinsen und Flocken aus Calciumcarbonat, an den Kritzen von Glasflächen an. Die Schaumflocken von Schwefel zeigen bald positive, bald negative Photodromie. Die Dauer des flüssigen Zustandes der wasserarmen und wasserreichen Schwefellösung kann 1 Stunde oder viele Tage betragen, die colloidalen Schwefellösungen können sehr unbeständig oder beständig sein.

31. Wässerige Schwefellösung zerfällt in verdünnten Lösungen von Zucker oder von verschiedenen Salzen in zahlreiche dünne Strahlen mit Anschwellungen und Tropfen am unteren Ende, die aus aneinander hängenden Schaumzellen bestehen. Die Strahlen mit den Anschwellungen und Tropfen quellen auf, indem die Schaumzellen mit unsichtbaren flüssigen Schaumwänden im Innern der Tropfen ihr Volumen durch Wasseraufnahme vergrössern, specifisch leichter werden und

die Höhe steigen. Die Volumenzunahme der Schaumzellen am Rande der Tropfen grösser als im Innern.

Gleichzeitig entstehen dünne Lamellen ölartiger Flüssigkeit, die an den dickeren Stellen trübe erscheinen, Teilchen derer Lichtbrechung und zwar auch Schaumzellen enthalten, sie ebenfalls aufquellen, specifisch leichter werden und aufsteigen.

32. Aus den Linsen und Blasen der ölartigen, wassermen Schwefellösung entstehen Krystallbüschel, radiale Röhren t doppeltbrechenden Schaumwänden oder radial angeordnete ppeltbrechende Krystalle mit ebenen Flächen und runden ohlräumen, die auch aus Schaummassen mit flüssigen Schaumnden entstanden sind, wie die gewöhnlichen Krystalle aus sserigen Salzlösungen (§§ 59 u. 60).

Heidelberg, den 5. August 1902.

(Eingegangen 11. August 1902.)

es ist aber nicht möglich, sie durch Krystallisation oder Kochen mit Tierkohle vollständig zu entfernen. Der Hauptvorzug meines Verfahrens liegt ja aber auch nur darin, dass man sich in sehr viel kürzerer Zeit, als dies nach dem Gattermann'schen möglich ist, grosse Quantitäten des p-Azoxyanisols darstellen kann. Der färbende Stoff hat aber nichts mit den „braunen Tröpfchen" Hrn. Tammann's zu thun. So weitgehend zersetzte Producte für meine Messungen zu verwenden, würde ich niemals gewagt haben.

Im Laufe der verschiedenen Jahre, in denen mich die flüssigen Krystalle beschäftigt haben, sind Präparate der verschiedensten Provenienz durch meine Hände gegangen, unreine und reine, rötlich gefärbte und schwach citronengelbe, bei möglichst niedrigen Temperaturen dargestellte. Auf Grund meiner Erfahrungen kann ich nur sagen, dass die Erscheinungen, welche diese Körper bieten, um so schöner und charakteristischer in die Erscheinung treten, je heller die verwendeten Präparate sind, und dass sie durch die braunen Zersetzungsproducte direct beeinträchtigt werden. Der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Elbs in Giessen verdanke ich einige Präparate, welche auf ganz anderem Wege erhalten worden sind als die früheren, sie sind durch elektrolytische Reduction aus Nitroanisol dargestellt worden. Sie unterscheiden sich aber in nichts von den durch die rein chemischen Reductionsverfahren erhältlichen, sodass die Annahme Hrn. Tammann's, bei ganz hellen, nahezu farblosen Präparaten würden die trüben Schmelzen nicht aufzufinden sein, durchaus als hinfällig zu betrachten ist. Uebrigens möchte ich an dieser Stelle noch bemerken, dass meine ersten, in meiner Habilitationsschrift [1]) niedergelegten Messungsresultate an sehr reinen, citronengelben, nach dem Gattermann'schen Verfahren dargestellten Präparaten erhalten worden sind, die mit Tierkohle in alkoholischer Lösung behandelt und oftmals umkrystallisirt waren.

Gegen die Tammann'sche Emulsionshypothese lassen sich nun dieselben Gründe geltend machen, welche ich früher

1) R. Schenck, Untersuchungen über die kryst. Flüssigkeiten. Marburg i. H. 1897.

gegen die Quincke'sche Auffassung ins Feld geführt habe. In beiden Fällen wird ja unseren Substanzen der Charakter als einheitliche chemische Verbindungen abgesprochen. Ich möchte daher an dieser Stelle auf meine frühere Beweisführung[1]) hinweisen und vor allen auf die Versuche, welche ich damals angestellt habe, noch einmal zurückkommen. Der Gedankengang, welcher diesen Versuchen zu Grunde liegt, ist ein ähnlicher wie der, welcher der Rotarski'schen Untersuchung Veranlassung gegeben hat. Sind die Präparate, welche flüssige Krystalle bilden, Mischungen verschiedener chemischer Substanzen, so muss sich das gegenseitige Verhältnis der Mischungscomponenten durch Destillation oder durch Umkrystallisiren verschieben lassen und eine Verschiebung dieses Verhältnisses muss sich dann an einer Aenderung des Aufklärungspunktes erkennen lassen. Die Destillation hat sich, wie wir oben gesehen haben, als für diesen Zweck ungeeignet erwiesen. Das Umkrystallisiren aus Lösungsmitteln hatte, wie ich früher gezeigt habe, keinen Einfluss auf den Aufklärungspunkt, obgleich die verschiedensten Lösungsmittel, deren Lösungsvermögen für p-Azoxyanisol ein durchaus verschiedenes war, verwendet wurden. Wir haben es also bei der von mir untersuchten Substanz sicher mit einer einheitlichen chemischen Verbindung zu thun, bei welcher eine Emulsionsbildung im flüssigen Zustand, wenn nicht Zersetzungen eintreten, völlig ausgeschlossen ist.

Um die Lehmann'sche Auffassung einer weiteren, einwandsfreien Prüfung zu unterziehen, habe ich neue Versuche angestellt. Wären die trüben flüssigen Krystalle wirklich Emulsionen, so hätte man ihre klaren Schmelzen, welche man bei höheren Temperaturen erhält, als Lösungen der Verunreinigung in der Grundsubstanz anzusehen. Der Punkt, bei welchem die Trübung auftritt, ist dann die Temperatur, bei welcher die eine Componente des Gemisches für die andere gesättigt ist. Unterhalb dieses Punktes wird eine Ausscheidung des einen Stoffes in Tröpfchenform eintreten. Die Menge der ausgeschiedenen Tröpfchen müsste, da die Löslichkeit eine

1) R. Schenck, Zeitschr. f. phys. Chem. 38. p. 282. 1899.

Temperaturfunction ist, mit abnehmender Temperatur zunehmen und mit ihr die Intensität der Trübung, die ja in einer Emulsion durch die Zahl der suspendirten Teilchen bedingt wird.

Ich habe nun die Frage „nimmt bei den flüssigen Krystallen die Intensität der Trübung mit abnehmender Temperatur zu oder nicht?“ der experimentellen Prüfung unterworfen und die Stärke der Lichtabsorption durch eine dünne Schicht von trübflüssigem p-Azoxyanisol während der Abkühlung messend verfolgt.

Diese Messungen wurden mit Hülfe eines Glan'schen Spectrophotometers ausgeführt. Ueber das Absorptionsspectrum des p-Azoxyanisols ist zu bemerken, dass es im blauen Teile ein sehr starkes Absorptionsband besitzt. Für die Untersuchung wurde ein Teil des Spectrums im Gelb (Wellenlänge 591—576) benutzt.

Das p-Azoxyanisol befand sich in einem aus zwei Objectträgern hergestellten Troge, der so bemessen war, dass die Dicke der absorbirenden Schicht ungefähr 0,5 mm betrug. Dieser Trog mit Inhalt wurde auf ca. 150° erwärmt, der Schmelzfluss ist vollständig durchsichtig.

Die Schmelze wurde vor dem Spalte des Spectrophotometers der freiwilligen Abkühlung überlassen. Sie durchläuft dabei alle Phasen, geht zuerst in den trübflüssigen und nach einiger Zeit in den festen krystallisirten Zustand über. In Zwischenräumen von einigen Secunden wurden die Absorptionsintensitäten bestimmt und man konnte auf diese Weise ein vollständiges Bild über das Verhalten der Substanz während der Abkühlung erhalten.

Die flüssigen Krystalle zeigten bei der Abkühlung *keine* Verstärkung der Absorption bez. der Trübung, wie das aus den unten mitgeteilten Beobachtungsdaten hervorgeht. Die Absorption erwies sich als völlig constant. Bei der Bildung der festen Krystalle dagegen war mit zunehmender Abkühlung eine deutliche Zunahme der Absorption zu constatiren.

In der folgenden Tabelle bezeichnet t die Beobachtungszeiten, in Secunden ausgedrückt, vom Beginn der Beobachtungen aus gerechnet, φ bedeutet den Drehungswinkel, die jeweilig beobachtete Einstellung des Instrumentes.

Versuchsergebnisse:

	Versuch I		II		III		IV		V	
	t	φ	*t*	φ	*t*	φ	*t*	φ	*t*	φ
Isotrope Schmelze	0″	42°	0″	42°	0″	40°	0″	43,5°	0″	43,5°
	12	42	19	42	8	40	16	42	12,5	42,5
	24	42,5	—	—	15,5	39,5	30	43	26,5	43
	—	—	—	—	25	40,5	—	—	39,5	43
	—	—	—	—	—	—	—	—	62	43,5
Flüssige Krystalle	40	60,5	49	58	44	60,5	49	62	78	63,5?
	54	60	64	58	55,5	63	63	60,5	89	60,5
	61	59	—	—	60,5	59	79	54	100,5	60,5
	73	60,5	—	—	66	60	—	—	113,5	60,5
	—	—	—	—	74	58,5	—	—	145	59,5
	—	—	—	—	81	58	—	—	—	—
Feste Krystalle	88	62,5	87	69	94	58	126	77	160	66,5
	99	68	110	70,5	119	59	139	77	185	73
	106	68	134	68	—	—	—	—	194	72
	116	75	156	72	—	—	—	—	204	74,5
	125	75,5	—	—	—	—	—	—	217	73
	136	78	—	—	—	—	—	—	227,5	74,5

Da die Trübung der flüssigen Krystalle während der Abkühlung sich als constante Grösse erwiesen hat, ***sind sie sicher als homogen*** zu betrachten, eine Emulsion hätte aus den oben dargelegten Gründen eine Verstärkung der Absorption zeigen müssen und es wäre eine solche, wie das ja auch aus den Beobachtungen an dem erstarrenden Präparat hervorgeht, unter den gewählten Versuchsbedingungen mit Sicherheit zu constatiren gewesen (vgl. besonders Versuch I und V).

Für die Richtigkeit der von Lehmann und mir vertretenen Auffassung sprechen noch viele andere Umstände, von denen ich den von mir am Azoxyanisol und -phenetol beobachteten Discontinuitäten in der inneren Reibung und in der Dichte beim Uebergangspunkte aus dem trüben in den durchsichtigen Schmelzfluss einen Hauptwert beimessen möchte.

Hr. Tammann bezweifelt zwar noch die Existenz einer plötzlichen Dichteveränderung beim Umwandlungspunkt, ich

bin aber sicher, wenn er einmal selbst das Verhalten des p-Azoxyanisols oder seines Homologen im Pyknometer unter den von mir benutzten Versuchsbedingungen gesehen hat, so ist er von dem Vorhandensein einer Discontinuität ebenso überzeugt wie ich.

Eine Emulsion aber, wie sie hier vorliegen soll, dürfte niemals einen Sprung in irgend einer physikalischen Eigenschaft zeigen, bei ihr müsste sich der Uebergang aus der trüben in die helle Form vollständig continuirlich vollziehen.

Auch aus der Seltenheit der Erscheinungen darf man nicht schliessen, dass sie überhaupt nicht existiren. Sie sind sicher häufiger als man denkt, sind aber, namentlich wenn das Temperaturintervall, innerhalb dessen die krystallinische flüssige Phase existirt, klein ist, häufig übersehen worden. Seitdem aber die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese merkwürdigen Zustände gelenkt ist, mehrt sich die Zahl der Stoffe, an denen man ihr Auftreten beobachtet hat.

So ist mir neulich von Hrn. Prof. Vorländer in Halle ein Präparat zugeschickt worden, welches eine krystallinisch flüssige Phase in sehr schöner Weise zeigt, der *p-Azoxybenzoësäureäthylester*. Diese nahezu farblose Substanz schmilzt bei 113,5° zu einer trüben Flüssigkeit, welche bei 120,5° plötzlich klar wird. Die trübe Schmelze erwies sich unter dem Mikroskop als doppeltbrechend und zeigt alle die Erscheinungen, welche früher von Hrn. O. Lehmann an den übrigen Stoffen beobachtet worden sind.

Ich gebe mich der Hoffnung hin, dass diese Darlegungen dazu beitragen werden, die Zweifel, welche an der Existenz „*flüssiger*" Krystalle immer noch gehegt werden, zu zerstreuen.

Ich möchte es nicht unterlassen, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Richarz, der mir in liebenswürdigster Weise die für die Untersuchungen notwendigen Hülfsmittel des physikalischen Instituts zur Verfügung stellte und Hrn. Dr. Schaum, welcher mich bei den Beobachtungen thatkräftigst unterstützte, meinen verbindlichsten Dank auszudrücken.

Marburg, 20. September 1902.

(Eingegangen 22. September 1902.)

4. *Bemerkungen über Gasentladungen an elektrolytischen Glühkörpern im Vacuum, sowie Beobachtungen über Kathodenstrahlemission von Metalloid- und Elektrolytkathoden;* *von Emil Bose.*

In einer unlängst erschienenen Abhandlung: „Ueber die ...tur der Elektricitätsleitung in elektrolytischen Glühkörpern“[1]) ...ang es mir nachzuweisen, dass in den Glühkörpern des ...rnstlichtes ganz im Einklang mit den theoretischen Vor...llungen, welche dessen Erfinder sich darüber gebildet hatte, ...tsächlich eine Elektrolyse stattfindet und es gelang auch, ... Producte der Elektrolyse durch Versuche im Vacuum ...nigstens teilweise an der Wiedervereinigung zu verhindern.

Der Glühkörper giebt beim Brennen mit Gleichstrom im ...cuum der Quecksilberluftpumpe unter fortgesetztem Pumpen ...erstoff ab und wird teilweise zu einem metallischen Leiter; ... Ohm'scher Widerstand kann dabei auf weniger als den ...nten Teil seines ursprünglichen Wertes sinken. Beim ...chselstrombetriebe des Stiftes bleiben diese Erschei...ngen aus.

Gelegentlich dieser Untersuchung beobachtete ich nun in ... den Stift umgebenden Raume eine interessante Begleit...cheinung, die ebenfalls nur beim Gleichstrombetriebe der ...ühkörper im Vacuum auftrat. Es erschien nämlich der Raum ... den Glühkörper herum bisweilen von einem äusserst hellen ...uen Licht erfüllt, welches trotz der blendenden Helligkeit ... Stiftes sich sehr intensiv geltend machte. Bei dauerndem ...chselstrombetriebe des Glühkörpers trat es niemals auf und ...schwand regelmässig auch dann, wenn man es mit Gleich...om erzeugt hatte und darauf durch plötzliches Umschalten ... Wechselstrombetriebe überging. In diesem Falle pflegte ... in den ersten Augenblicken des Wechselstromdurchganges

1) E. Bose, Ann. d. Phys. 9. p. 164. 1902. Auch Nachr. d. K. ...ellsch. d. Wissensch. zu Göttingen. Math.-phys. Klasse. Heft 1. 1902.

Es würde demnach die Verdampfungswärme des Stickstoffs und zwar sowohl die gesamte als die innere latente Dampfwärme mit sinkender Temperatur erst anwachsen, ein Maximum zwischen 400 mm und 150 mm erreichen, um dann sehr rasch abzunehmen. Die Schwankungen in den einzelnen Werten sind durch den grossen Einfluss der nur schwer bestimmbaren Grösse dp/dT verursacht. Man sieht aber aus der Tabelle, dass jedenfalls die Untersuchung der Verdampfungswärme des Stickstoffs in der Nähe seines Erstarrungspunktes besonderes Interesse verdient. Sie dürfte über die oben erwähnten (p. 1174) Abweichungen bezüglich der Ramsay'schen Formel näheren Aufschluss geben. Der eine von uns ist zur Zeit damit beschäftigt, diese Grösse experimentell zu bestimmen. Ein ähnliches Verhalten wie das des Stickstoffs wäre, ist bei der Essigsäure bereits bekannt. [1])

9. Die Kenntnis der Verdampfungswärme des reinen Stickstoffs ermöglicht nun die bereits oben (p. 1167) erwähnte Bemerkung, dass bei verschiedenen Stickstoffproben Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung parallel auftreten, quantitativ näher zu verfolgen. Fasst man nämlich *flüssige Luft als Lösung von Sauerstoff in Stickstoff* auf, und wendet man die allgemeine van't Hoff'sche Formel für die Siedepunktserhöhung [2]), welche ein Molecül des gelösten Stoffs (Sauerstoff) in 100 g des Lösungsmittels (Stickstoff) hervorbringt, auf unseren Fall an, so wird nach van't Hoff

$$T - T_0 = \frac{0{,}0198 \times T_0^2}{r},$$

$$T - T_0 = \frac{0{,}0198}{48{,}9} \times 77.33^2 = 2.44^0$$

1) W. Ramsay u. S. Young, Zeitschr. f. Physikal. Chem. 1. p. 256. 1887.

2) M. Planck, Thermodyn. p. 233. 1897 und F. Kohlrausch, Lehrbuch der pr. Phys., 9. Aufl., p. 170. 1901. Der Dampf eines Gemisches von Sauerstoff und Stickstoff enthält nach E. C. Baly, Phil. Mag. 49. p. 519. 1900 einen sehr viel kleineren Procentgehalt an Sauerstoff als die Flüssigkeit, sodass die Dampfspannung des Sauerstoffs im Dampfe angenähert vernachlässigt werden kann, solange die Flüssigkeit nicht mehr als 10—20 Proc. Sauerstoff enthält.

Erscheinung als eines „künstlichen Himmelsblaus", denn es war kein deutliches continuirliches Spectrum vorhanden, sondern im wesentlichen nur ein Linienspectrum, welches grösstenteils in den Entladungen durch den Gasraum seinen Ursprung hat.

Nun hatte schon Hr. Privatdocent Dr. Stark mir gegenüber die Vermutung geäussert, dass es sich hier lediglich um eine Entladungserscheinung handle; ich hatte aber wegen des totalen Fortfalles der Erscheinung bei Wechselstrom trotz der höheren Spannung am Glühkörper diese Erklärung bisher nicht für zutreffend angesehen, zumal auch bei meinen Versuchen eine deutliche Ablenkbarkeit der Lichterscheinung durch einen Magneten nicht wahrzunehmen war. Dass allerdings starke Entladungen als Nebenschluss zu dem Glühkörper stattfinden, hatte auch ich beobachtet und schon seinerzeit diese Thatsachen mit ähnlichen, von Stark an Glühlampen beobachteten und näher studirten Erscheinungen[1]) in Parallele gesetzt. Diese Gasströme aber glaubte ich eben wegen der erwähnten Umstände nicht *allein* für die äusserst intensive Lichterscheinung verantwortlich machen zu dürfen und hatte deshalb nach jener anderen Erklärung gesucht.

Da nun aber eine dem Himmelsblau analoge Erscheinung augenscheinlich nicht vorliegt, dürfte die Stark'sche Auffassung doch wohl die richtige sein, zumal eine dritte Erklärungsmöglichkeit ausgeschlossen erscheint und besonders, nachdem es Hrn. Collegen Stark neuerdings gelungen ist, auch für die bisher befremdliche und scheinbar gegen einen einen Entladungsvorgang sprechende Thatsache, dass bei Wechselstrom unter keinem Druck dies helle blaue Licht erhalten werden konnte, eine plausible Erklärung zu finden. Er schreibt mir darüber folgendes:

„Die Erscheinung tritt bei Gleichstrom nur in einem gewissen Druckgebiete auf; bei Wechselstrom zeigt sie sich bei keinem Druck. Dieses befremdliche Verhalten dürfte sich auf folgende Weise erklären. Bei Gleichstrom tritt in dem negativen Teil des Glühkörpers Abscheidung von Metall ein. Es dürfte sich hierbei etwas Metalldampf im Vacuum bilden;

1) J. Stark, Wied. Ann. 68. p. 919—948. 1899.

dieser leitet aber elektrisch viel besser als das reine Gas. Sodann bedeckt sich der negative Glühkörper (soll heissen: das negative Ende des Glühkörpers. Der Verf.) oberflächlich mit etwas Metall; an glühendem Magnesium aber dürfte der elektrische Widerstand für den austretenden negativen Strom (Kathode) viel kleiner als am Oxyd sein. Bei Wechselstrombetrieb fehlt die Metallabscheidung und damit die Bedingung für starke Zweigströme durch das Gas."

Diese Erklärung Stark's scheint mir in der That den beobachteten Thatsachen gerecht zu werden, zumal sie dieselben gerade auf die im Stift bei Gleichstrom eintretende Elektrolyse zurückführt. Nur die zuerst ausgesprochene Vermutung, dass sich in dem Vacuum bei Gleichstrombetrieb gut leitender Metalldampf bilde, halte ich für ausgeschlossen, weil dieser sofort oxydirt werden würde, wie die Verbesserung des Vacuums beim Aufhören der Elektrolyse, also etwa im Momente des Ueberganges zu Wechselstrom beweist.[1]) Dies ist aber völlig nebensächlich und die Erniedrigung des Entladungspotentiales durch Anwesenheit von Metall, wenn auch nicht gerade Magnesium, am negativen Ende des mit Gleichstrom brennenden Glühkörpers erscheint mir völlig ausreichend, um die beobachteten Thatsachen des Rätselhaften zu entkleiden.

Demnach scheint also der principielle Unterschied, welcher sich hinsichtlich der Gasströme zwischen Kohlefäden und elektrolytischen Glühkörpern im Vacuum zeigt, dass nämlich die Ströme bei den einen von der Betriebsart (Gleich- oder Wechselstrom) unabhängig sind, während sich bei den anderen je nachdem ein verschiedenes Verhalten findet, lediglich secundär durch das eigenartige Verhalten der Elektrolytglühkörper gegen Gleichstrom bedingt zu sein. Im übrigen wird also wohl die beobachtete Erscheinung das Analogon zu dem sogenannten „blauen Flämmchen" in Glühlampen sein, und ihr verstärktes Auftreten grossenteils der sehr viel höheren Temperatur der elektrolytischen Glühkörper zuzuschreiben sein. Dass die Leitfähigkeit der einen Nernststift umgebenden Gase im Vacuum einen überraschend hohen Wert erreichen kann, beweist z. B. die von mir gemachte Beobachtung, dass zwischen

1) Vgl. die ausführliche Abhandlung, l. c.

zwei 5 cm voneinander entfernten Elektroden, deren jede noch mehrere Centimeter vom Glühkörper entfernt war, von einem Clarkelement commutirbare Ströme von ca. 10^{-6} Amp. erhalten werden konnten, sodass die Leitfähigkeit der Gase hier sicherlich erheblich grösser war als etwa die eines einigermaassen reinen Wassers.

Gelegentlich dieser Richtigstellung meiner früher ausgesprochenen Vermutung über die Natur dieser von mir beobachteten Erscheinungen möge es mir gestattet sein, hier noch einen kurzen Bericht zu erstatten über einige Versuche, welche zumeist im Anschluss an meine Untersuchung der Elektrolytkörper im Vacuum unternommen wurden.

Beobachtungen über die Erzeugung von Kathodenstrahlen an Metalloid- und Elektrolytkathoden.

Im Zusammenhange mit elektrochemischen Ueberlegungen hatte ich mir früher einmal[1]) die bekannte Frage vorgelegt, woher wohl die auffallende Bevorzugung der negativen Elektricität bei Entladungsvorgängen, speciell z. B. in den Kathodenstrahlen komme; und von der Annahme ausgehend, dass positive und negative Elektricität an und für sich gleichartige Dinge seien, etwa — Elektron und + Elektron, war ich zu der Vermutung gekommen, dass vielleicht die durchgehende Verwendung von *Metallen*, also reinen *Kationen*bildnern, als Elektrodenmaterial hierfür verantwortlich zu machen sei. Dafür schienen unter anderem auch die elektronentheoretischen Anschauungen zu sprechen, welche zur Erklärung des optischen Verhaltens der Metalle die Annahme zu machen genötigt sind, dass im Innern der Metalle die positive Elektricität wenigstens zum Teil festgelegt sei, wodurch also die metallische Leitung zum überwiegenden Teile der negativen Elektricität zufällt. Hier hätten wir alsdann schon eine Bevorzugung der negativen Elektricität gegenüber der positiven. Nimmt man aber einmal als Hypothese an, dass die Metalle als Kationenbildner für die Bevorzugung der negativen Elektricität verantwortlich zu machen sind, dann resultirt sofort die Frage, wie werden sich nun wohl metallisch leitende

1) E. Bose, Zeitschr. f. physik. Chem. **34**. p. 701. 1900.

Anionenbildner verhalten? Wird bei Elektroden aus Metalloiden etwa eine Vertauschung der Kathoden- und Anodenphänomene eintreten? Die seinerzeit von mir zur Prüfung dieser Frage unternommenen Versuche machten etwas derartiges äusserst unwahrscheinlich, indem wenigstens von metallisch leitenden Selen- und Tellurkathoden Kathodenstrahlen ganz so wie von Metallen erhalten werden konnten. Da mir aber meine damaligen Versuche nicht völlig einwandsfrei erschienen, zumal es mir nicht gelingen wollte, tadellose Metalloidelektroden herzustellen, so habe ich diese Versuche mit grösseren Mengen von Selen und Tellur wiederholt und ausserdem noch den metallisch leitenden Anionenbildner Bleisuperoxyd, PbO_2, in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Das Resultat dieser Versuche ist für die Metalloide Selen und Tellur ein ebenso deutliches wie einfaches und lässt sich in folgenden Satz zusammenfassen:

Nicht nur die Metalle, sondern auch typische Metalloide, wie Selen und Tellur, sind in ihren metallisch leitenden Modificationen im stande, als Kathoden in Entladungsröhren Kathodenstrahlen zu emittiren.

Aus diesem Resultate folgt entweder, dass positive und negative Elektricität nicht ihrem Wesen nach gleichartige Dinge sind, sondern dass die negative Elektricität in der That als etwas besonderes anzusehen ist, während die positive Elektricität etwa als ein Minus an negativer Elektricität aufzufassen sein würde, — oder aber, und das dürfte vielleicht noch wahrscheinlicher sein, diese sonst als Anionenbildner betrachteten Stoffe (Selen und Tellur) stellen in ihren metallisch leitenden Modificationen Kationenbildner vor, d. h. sie verhalten sich in ihnen gerade so wie Metalle selbst. Gegen eine solche Annahme würde speciell für die hier untersuchten Fälle von Selen und Tellur, die bisher elektrolytisch niemals in metallisch leitender Form abgeschieden worden sind, für deren Function als Anionenbildner wir also keinerlei Beweise haben, vom elektrochemischen Standpunkte aus keine wesentlichen Bedenken vorliegen.[1])

1) Es ist sogar wahrscheinlich, dass einzelne Elemente sehr wohl im einen Falle Anionen-, in anderen Kationenbildner sein können, die geschmolzenen Chloride des Tellurs sind z. B. gute Elektrolyte und das

Dass in der That die Versuche mit Selen und Tellur vorläufig noch nicht als schwerwiegend aufgefasst werden dürfen, erhellt aus den Versuchen mit Kathoden aus Bleisuperoxyd, also einer Substanz, welche ihrem elektrochemischen Verhalten nach als Anionenbildner wirklich zu fungiren scheint. Kathoden aus Bleisuperoxyd, welche durch elektrolytische Abscheidung dieser Substanz auf Platinelektroden in mehrere Millimeter dickem Ueberzuge erhalten wurden, gaben auch bei beliebiger Variation des Vacuums keine Kathodenstrahlen, während beim Commutiren des Stromes von der vorher als Anode dienenden Aluminiumelektrode intensivste Kathodenstrahlen ausgesandt wurden. Wurde übrigens die PbO_2-Elektrode längere Zeit als Kathode gebraucht, so trat allmählich, erst schwach, dann immer deutlicher werdend, auch an dieser die Bildung von Kathodenstrahlen ein. Aber bei näherer Untersuchung der Elektrode stellte sich denn auch regelmässig heraus, dass dieselbe oberflächlich reducirt worden war. Es hat also in diesem Falle den Anschein, als ob thatsächlich ein typischer Anionenbildner, wie das Bleisuperoxyd es ist, sich hier principiell verschieden verhielte von den sonstigen metallischen Leitern.

Käufliches Bleisuperoxyd, ein feines braunes Pulver, wurde ebenfalls als Kathode gebraucht, und zwar derart, dass es in mehrere Centimeter dicker Schicht auf einer eingeschmolzenen Metallelektrode festgestampft wurde; es ergab aber keine einfachen Resultate, zumal es sehr schnell an seiner Oberfläche reducirt wurde, viel schneller als dies beim elektrolytisch gewonnenen Bleisuperoxyd der Fall war. Mangansuperoxyd wurde ebenfalls anzuwenden versucht, erwies sich aber als völlig unbrauchbar,' zumal es sich elektrolytisch nur in sehr dünnen und nicht einmal cohärenten Schichten niederschlagen liess, und da es als käufliches Pulver trotz festen Zusammenstampfens so schlecht leitet, dass die Entladung entweder gar

Metalloid aus ihnen wahrscheinlich kathodisch abscheidbar, wie z. B. in gewissen Fällen für Schwefel und Selen nachgewiesen ist. Es würde in dieser Hinsicht äusserst interessant sein, zu constatiren, ob sich nicht etwa in Lösungsmitteln wie Selenmonochlorid, flüssiger seleniger Säure etc. reversibel arbeitende Elektroden realisiren lassen, in denen diese metallisch leitenden Metalloide als Kationenbildner fungiren, wie Metalle in wässerigen Lösungen.

nicht zu stande kommt, oder aber als Funke die feinen Lufträume des zusammengepressten Pulvers durchschlägt.

Es lag nun nahe, auch Elektrolyte auf ihre Fähigkeit, Kathodenstrahlen auszusenden, zu prüfen. Hier ergab sich das eindeutige Resultat, dass alle untersuchten Elektrolyte, deren Dampfdruck genügend klein ist, um ein hinreichend gutes Vacuum erzielen zu können, in hohem Grade die Fähigkeit besitzen, Kathodenstrahlen zu emittiren. Dieses Resultat zeigte sich an folgenden Beispielen bestätigt:

1. Elektrolytglühkörper, mit Wechselstrom gebrannt[1]),
2. Sehr concentrirte Schwefelsäure,
3. „ „ Phosphorsäure,
4. Erstarrte Lösungen von Aetzkali in Wasser,
5. „ „ „ Aetznatron in Wasser,
6. „ „ „ Chlorcalcium in Wasser.

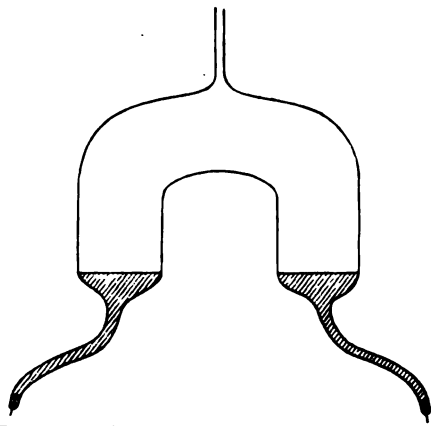
Es sei noch erwähnt, dass die Schwefelsäure sowohl als Kathode, wie auch beim Bestrahlen mit Kathodenstrahlen reducirt wird, und zwar zu schwefliger Säure, welche bei längerer Versuchsdauer und fortgesetztem Pumpen cubikcentimeterweise aus dem Entladungsrohre herausgepumpt werden kann. Dies steht im Einklang mit Versuchen, die von G. C. Schmidt und anderen an zahlreichen festen Stoffen gemacht worden sind. Auch geschmolzenes Aetzkali oder Aetznatron wird beim Bestrahlen mit Kathodenstrahlen reducirt, und zwar unter Wasserstoffentwickelung.[2])

---

1) Dass ein mit Gleichstrom gebrannter Glühkörper Kathodenstrahlen auszusenden vermag, kann nur wegen der hohen Temperatur desselben Interesse beanspruchen, nicht aber von der augenblicklichen Fragestellung aus, denn ein mit Gleichstrom brennender Stift ist ja bei den hohen Vacuis weitgehend reducirt, also nicht mehr reiner Elektrolyt.

2) Dieser Versuch lässt sich am besten in einem elektrodenlosen Rohr ausführen. Die aus dem Vacuum entfernten Gase werden in ein Eudiometer übergeführt und dort untersucht. Wasserstoff, der aus Feuchtigkeit herrühren würde, also durch Zersetzung von gasförmigem Wasserdampf entstanden ist, kann die Beobachtungen nicht stören, denn ausser ihm wird ja auch stets der zu ihm gehörige Sauerstoff durch das Auspumpen entfernt, d. h. mit in das Eudiometer übergeführt. Alsdann erweist sich das Gas schon ohne jeden Zusatz als explosiv, bez. giebt bei längerem Funken Volumenabnahme. Es zeigt sich aber regelmässig, dass auch nach Entfernung des Knallgases noch eine erhebliche Menge Wasserstoff übrig bleibt, der mit Sauerstoff explodirt werden kann.

Von den oben aufgezählten Elektrolyten konnten sowohl mit Inductoriumentladung, als auch mit Teslaanordnungen Kathodenstrahlen erhalten werden. Um dem Einwande zu begegnen, dass die Kathodenstrahlen in diesen Fällen vielleicht nicht von den Elektrolyten selbst, sondern von den metallischen Zuleitungen zu diesem herrühren könnten, wurden noch Versuche mit einem Rohre von folgender Form gemacht (vgl. Figur). Dasselbe enthielt zwei grosse Elektrolytoberflächen als Elektroden; die metallischen Zuleitungen zu denselben, eingeschmolzene Platindrähte mit Quecksilber überschichtet, befanden sich in engen, seitlich abgebogenen Röhren. Es zeigte sich, wie zu erwarten, dass die Fluorescenz des Glases stets gegenüber den Elektrolytoberflächen, also in erster Linie an den Biegungen des weiten Rohres auftritt, während an den den Quecksilberflächen gegenüber gelegenen Teilen der engen Röhren niemals auch nur eine Spur von Fluorescenz bemerkt werden konnte.



Dass übrigens Elektrolyte Kathodenstrahlen auszusenden vermögen, ist eigentlich insofern nichts neues mehr, da es ja seit langem bekannt ist, dass in elektrodenlosen Röhren vermittelst Teslaentladungen äusserst intensive Kathodenstrahlen erhalten werden können, die in diesem Falle ja zweifellos von der Glaswand, einem im Zustande starker Unterkühlung befindlichen Elektrolyten, ausgehen müssen. Ich lege daher nur Wert darauf, diese Thatsache auch für einige besser leitende Elektrolyte bestätigen zu können.

(Eingegangen 25. September 1902.)

5. *Ueber die Theorie des Flüssigkeitsunterbrechers;* *von D. A. Goldhammer.*

Ist ein Flüssigkeitsunterbrecher (von Wehnelt oder von Simon) in eine Kette mit Gleichstromspannung E und Selbstinduction L eingeschaltet, so steigt bekanntlich der Strom i von dem Werte Null zur Zeit $t = 0$ nach einem gewissen Gesetze während der Zeit τ auf seinen maximalen Wert i_τ, um dann während der Zeit θ wieder auf Null zu sinken. Die Periode des pulsirenden Stromes ist somit

$$T = \tau + \theta. \tag{1}$$

Einen Ausdruck für τ als Function von E und L hat zuerst H. Th. Simon[1]) abgeleitet, indem er von der Annahme ausging, dass die die Elektrode bez. das Loch umgebende dünne Schicht (Dicke δ) des Elektrolyten wegen der dort in der Zeit τ entwickelnden Stromwärme zum Verdampfen gebracht wird und dadurch den Strom unterbricht. Ganz neuerdings hat E. Klupathy[2]) gezeigt, dass diese dem Gesetze von Joule entsprechende Stromwärme nur in den Fällen genügend sein kann, wenn die „active" Fläche der Elektrode bez. des Loches (q) klein genug sei. Anderenfalls ist man gezwungen, eine andere Wärmequelle aufzusuchen und E. Klupathy findet dieselbe in der Peltier'schen Wirkung auf der Grenze Metall-Elektrolyt. Dabei wird gezeigt, dass die Peltier'sche Wärme wirklich einen genug grossen Wert erreichen kann. Dies gab dem Verfasser die Gelegenheit, an die Simon'sche Formel eine Correction anzubringen und dadurch einen neuen Ausdruck für T abzuleiten.

Die Annahmen, welche den beiden Theorien zu Grunde gelegt sind, bestehen im folgenden: 1. Die Zeitdauer θ sei eine Constante. 2. Die durch den Strom während τ in der Schicht δq entwickelte Wärme sei eine constante. Bedeutet nun w_0 den

1) H. Th. Simon, Wied. Ann. **68.** p. 273. 1899.
2) E. Klupathy, Ann. d. Phys. **9.** p. 147. 1902.

hängt, und dessen unteres Ende in ein anderes Becherglas *D* hinunterhängt.

Nun ist unter den horizontal auswärts gebogenen Teil des Metallbleches eine Flamme angebracht; dadurch wird das Blech geheizt werden und zu dem Teil des Reagirrohres, längs welchem es anliegt, Wärme abgeben. Gleichzeitig wird das Wasser von *C* durch den Streifen aufgesaugt werden und darunter durch Verdampfung eine Abkühlung des Reagirrohres herbeiführen. Das Glas wird also jetzt auf zwei entgegengesetzten Seiten bez. geheizt und abgekühlt, und wie man erwarten dürfte, nehmen die Schichten dann die in Fig. 7 angegebene Form an und halten sich lange schön unverändert.

Dieses Arrangement ist in vielen Beziehungen besonders wegen seiner Einfachheit sehr praktisch, sowohl zur Demonstation der Schichtbildung wie auch zu vielen Untersuchungen über die Verhältnisse derselben; es leidet aber an dem wesentlichen Uebelstande, dass die Heizung, sowie die Abkühlung ziemlich unregelmässig und uncontrollierbar werden. Zugleich sind die runden Reagirröhren nicht immer zweckmässig, indem die speciellen Lichtbrechungsverhältnisse derselben viele Beobachtungen erschweren.

Ein Apparat, für das Studium der Schichten besonders construirt und auf die hier genannten Principien basiert, ist in Fig. 8 angegeben worden. Die zu untersuchende Lösung wird in einen rechteckigen Behälter *R* angebracht, dessen zwei Seitenflächen $a - a'$ aus planparallelen Spiegelglasplatten gebildet sind, und dessen zwei andere Seitenflächen $b - b'$ aus am liebsten platinirtem Metall bestehen.

Die beiden Metallwände $b - b'$ sind an zwei cylindrische Metallbehälter *A* und *B* festgelötet, welche durch Röhre sowohl von dem Boden als von dem oberen Ende mit den beiden grösseren Metallbehältern *C* und *D* in Communication stehen. Die Behälter *C* und *A* enthalten nun heisses Wasser, indem *C* geheizt werden kann, und *D* und *B* enthalten kaltes Wasser, indem *D* mit einem Kältegemisch oder einer zweckmässigen Kühlvorrichtung versehen werden kann. Durch die Hähne *e* und *f* kann die Temperatur in *A* und *B* regulirt werden, welches durch die Thermometer *T* und *T'* controllirt werden

Was nun die erste Annahme anbetrifft, so findet dieselbe auch in dem Beobachtungsmaterial eine Bestätigung. So sagen z. B. darüber R. Federico und P. Baccei[1]), welche auf photographischem Wege die Stromstärke i registrirten: „Es scheint durchaus, als bliebe bei steigender Unterbrechungszahl doch die Dauer der Unterbrechungen genau die gleiche und nur die Zeit des Stromdurchganges scheint dabei abzunehmen."

Ganz anders steht die Sache in Bezug auf die zweite Hypothese von Simon-Klupathy. Es ist nämlich leicht zu sehen, dass die Bedingungen (2) und (3) im allgemeinen der Wirklichkeit nicht entsprechen. In der That, lassen wir τ beliebig wachsen; experimentell kann man das leicht dadurch verwirklichen, dass man, von einer Unterbrechungszahl N ausgehend, in die Kette einen immer grösseren Ballastwiderstand r einschaltet, oder die vorhandene elektromotorische Kraft verkleinert; dann wird bekanntlich T (also auch τ) allmählich wachsen, bis endlich die Stromunterbrechungen aufhören und man gewöhnliche Stromleitung bez. Elektrolyse erhält.[2]) Das bedeutet, dass die Integrale der Gleichungen (2) und (3) für beliebig grosse τ beliebig gross werden sollen, also kann C keine Constante bleiben.

Lassen wir dagegen τ abnehmen, so kann man bekanntlich damit nicht beliebig weit gehen, da man bei genug kleinen τ die Erscheinung des sogenannten „Stromumschlages" erhält. Die Existenz einer solchen unteren Grenze für τ widerspricht daher den Gleichungen (2) und (3) nicht.

Auch von rein theoretischer Hinsicht geben die Gleichungen (2) und (3) zu Bedenken Anlass. Die während τ der Elektrolytschicht zugeführte Stromwärme soll diese Schicht zum Verdampfen bringen; diese Wärmezufuhr ist nun nicht die einzige Wärmeerscheinung in der Schicht; diese letzte soll offenbar in der Zeit τ auch eine gewisse Wärmemenge durch Wärmeleitung und dergleichen verlieren. In der ersten Annäherung kann man diesen Wärmeverlust proportional τ nehmen; auch muss derselbe der activen Fläche des

1) R. Federico u. P. Baccei, Phys. Zeitschr. **1**. p. 137. 1899—1900.

2) A. Voller u. B. Walter, Wied. Ann. **68**. p. 526. 1899; C. Heinke, Wied. Ann. **69**. p. 612. 1899; Ann. d. Phys. **1**. p. 326 u. 441. 1900; A. Wehnelt, Wied. Ann. **68**. p. 233. 1899 u. a.

Unterbrechers q proportional sein. Die Gleichung (8) ist daher durch folgende zu ersetzen:

$$\int_0^\tau i^2 w_0 \, dt + \int_0^\tau P_0 i \, dt = C + A\tau,$$

oder, wenn wir

(9) $$B = C - A\theta$$

nehmen und die Gleichung (1) in Betracht ziehen:

(10) $$\int_0^\tau i^2 w_0 \, dt + \int_0^\tau P_0 i \, dt = B + AT.$$

Der oben erwähnte Widerspruch mit der Erfahrung ist jetzt nicht mehr vorhanden; für wachsende τ wächst auch die rechte Seite von (10) in Unendlichkeit.

Die dritte Annahme von Simon-Klupathy ist schwerlich zu umgehen; hält man aber an der vierten Annahme fest, so scheint die dritte (daher die erste auch) überhaupt überflüssig zu sein.

In der That, es ist möglich, die Formeln für T abzuleiten ohne irgend welche Vorstellungen über die Wärmewirkung des Stromes zu machen, wenn man nur bemerkt, dass der Stromabfall auf Null während der Zeit θ immer so schnell vor sich geht, dass man die entsprechende Strecke der Stromcurve als eine gerade Linie ansehen darf.[1]) Dann gilt für

$$\tau \leqq t \leqq T$$

(11) $$i = \frac{i_\tau}{\theta}(T - t).$$

Bezeichnen wir mit i_m die sogenannte *mittlere* Stromstärke, d. h. an einem Gleichstromampèremeter abgelesen, und mit i_e die *effective*, durch einen Hitzdrahtampèremeter gezeigt, dann haben wir der Definition nach

$$Ti_e^2 = \int_0^T i^2 \, dt, \quad Ti_m = \int_0^T i \, dt,$$

oder anders

$$Ti_e^2 = \int_0^\tau i^2 \, dt + \int_\tau^T i^2 \, dt, \quad Ti_m = \int_0^\tau i \, dt + \int_\tau^T i \, dt.$$

---

1) A. Wehnelt, l. c.; A. Voller u. B. Walter, l. c.; A. Wehnelt u. B. Donath, Wied. Ann. 69. p. 861. 1899.

Die Gleichung (11) giebt nun

$$(12) \qquad \int_{\tau}^{T} i^2\,dt = \tfrac{1}{3} i_\tau^2\,\theta, \quad \int_{\tau}^{T} i\,dt = \tfrac{1}{2} i_\tau \theta;$$

ferner haben wir infolge von (5)

$$\int_0^{\tau} i^2\,dt = \frac{E^2}{\varrho^2}\left\{\tau - \tfrac{3}{2}\frac{L}{\varrho} + 2\frac{L}{\varrho}e^{-\frac{\varrho}{L}t} - \frac{L}{2\varrho}e^{-\frac{2\varrho}{L}\tau}\right\}^{1)},$$

$$\int_0^{\tau} i\,dt = \frac{E}{\varrho}\left\{\tau - \frac{L}{\varrho}\left(1 - e^{-\frac{\varrho}{L}\tau}\right)\right\}.$$

Ist ferner τ gross gegen die Zeitconstante L/ϱ, so hat man einfach

$$(13) \qquad \begin{cases} \displaystyle\int_0^{\tau} i^2\,dt = \frac{E^2}{\varrho^2}\left\{\tau - \tfrac{3}{2}\frac{L}{\varrho}\right\}, \\ \displaystyle\int_0^{\tau} i\,dt = \frac{E}{\varrho}\left\{\tau - \frac{L}{\varrho}\right\}, \\ i_\tau = \dfrac{E}{\varrho}, \end{cases}$$

und folglich

$$T i_e^2 = \frac{E^2}{\varrho^2}\left\{\tau - \tfrac{3}{2}\frac{L}{\varrho}\right\} + \tfrac{1}{3}\frac{E^2}{\varrho^2}\theta,$$

$$T i_m = \frac{E}{\varrho}\left\{\tau - \frac{L}{\varrho}\right\} + \tfrac{1}{2}\frac{E}{\varrho}\theta,$$

oder

$$(14) \qquad \begin{cases} T i_e^2 = \dfrac{E^2}{\varrho^2}\left\{T - \tfrac{3}{2}\dfrac{L}{\varrho} - \tfrac{2}{3}\theta\right\}, \\ T i_m = \dfrac{E}{\varrho}\left\{T - \dfrac{L}{\varrho} - \tfrac{1}{2}\theta\right\}. \end{cases}$$

Da hier E, L, i_e bez. i_m directer Messung zugänglich sind, so haben wir zweiconstantige (ϱ, θ) Formeln für T, die fast ebenso einfach wie die Simon'sche (7) und viel einfacher der-

1) H. Th. Simon, l. c.

selben von Klupathy (8) sind. Die erste dieser Formel kann auch geschrieben werden

$$T = \frac{i_e^2 T \varrho^2}{E^2} + \tfrac{3}{2}\frac{L}{\varrho} + \tfrac{2}{3}\theta \tag{15}$$

und ist in dieser Gestalt der Formel von Simon sehr ähnlich: der Unterschied besteht darin, dass bei uns $i_e^2 T$ an der Stelle von c steht und θ durch $\frac{2}{3}\theta$ ersetzt ist. Das macht verständlich, warum die Formel von Simon in mehreren Fällen durch die Beobachtungen bestätigt gefunden wurde[1]), indem doch die Ursache der Stromunterbrechung bei den Stiftapparaten hauptsächlich nicht in der Joule'schen Wärme liegt und die Gleichung (2) sicher unrichtig ist: es war in diesen Fällen ϱ und $i_e^2 T$ nahezu constant.

Offenbar gilt die Gleichung (15) auch für beliebig grosse T, da dann

$$i_e = \frac{E}{\varrho}$$

wird und $\frac{3}{2} L/\varrho + \frac{2}{3}\theta$ gegen T verschwinden.

Leider gilt die Gleichung (15) für kleine L nicht mehr, weil ϱ dann sich stark veränderlich ergab. So hat Ruhmer[2]) an den Wehneltunterbrechern T gemessen, wenn bei sonst unveränderlichen Umständen nur L variirt wurde. Dabei war $L = 3 \cdot 10^{-5}$ bez. $5 \cdot 10^{-5}$ Henry und wurde ϱ gerade aus der Gleichung (15) berechnet, indem man nur θ gegen T vernachlässigte. Es ergab sich z. B. für Unterbrecher Nr. I $\varrho = 8{,}8$ bez. $\varrho = 11{,}1$ etc. So grosse Differenzen in den Werten von ϱ zeigen, dass es durchaus unzweckmässig ist, für kleine L die Formel (15) zu benutzen. Natürlich ist dasselbe auch für die zweite Formel (14) der Fall, die auch in die Gestalt

$$T = \frac{i_m T \varrho}{E} + \frac{L}{\varrho} + \tfrac{1}{2}\theta \tag{16}$$

gebracht werden kann. Dieser Ausdruck kann oft (15) mit Vorteil ersetzen, da hier ϱ und nicht ϱ^2 vorkommt.

Dass die Ursache der Ruhmer'schen Resultate nicht in der Vernachlässigung von θ liegt, lässt sich aus dem folgenden

---

1) H. Th. Simon, l. c.; E. Ruhmer, Physik. Zeitschr. 1. p. 166. u. p. 211. 1899—1900.

2) E. Ruhmer, Physik. Zeitschr. 1. p. 308. 1899—1900.

Umstande erkennen. Für die Unterbrecher Nr. I und Nr. II war $i_e^2 T$ bis auf einige Procent constant. Dann können wir die Formel (15) in die Gestalt

$$T = A + BL \tag{17}$$

bringen und für jeden Unterbrecher A, B berechnen. Es ergeben sich dabei alle A *negativ*, was die Bedeutung hat, dass A, B nicht unveränderlich bleiben. — Da auch (8) in die Form von (17) gebracht werden kann, so ist auch sie für kleine L mit der Erfahrung im Widerspruche.

Wir kehren uns wieder zu der dritten Annahme zurück. Dann folgt aus (10)

$$\bar{w}_0 \int_0^\tau i^2 dt + P_0 \int_0^\tau i dt = B + AT \tag{18}$$

oder wenn man der Kürze halber schreibt:

$$\frac{\bar{w}_0}{P_0} = f, \quad \frac{B}{P_0} = b, \quad \frac{A}{P_0} = a, \tag{19}$$

$$f \int_0^\tau i^2 dt + \int_0^\tau i dt = b + aT. \tag{20}$$

Von dieser Beziehung ausgehend, wollen wir nun noch einige Formeln für T ableiten, indem wir im voraus verzichten, die Gleichung (5) während der Zeit τ zu benutzen. Dadurch können wir umgehen, in die Formel eine veränderliche und der directen Messung nicht zugängliche Grösse (ϱ) einzuführen.

Wir ersetzen zunächst in (20) die beide Integralen durch dieselbe zwischen den Grenzen 0 und T; dann folgt

$$f \int_0^T i^2 dt + \int_0^T i dt = b + aT + f \int_\tau^T i^2 dt + \int_\tau^T i dt;$$

die letzten Integrale auf der rechten Seite können nun leicht mit Hülfe von (12) eliminirt werden; das giebt

$$fTi_e^2 + Ti_m = b + aT + \tfrac{1}{3} f i_\tau^2 \theta + \tfrac{1}{2} i_\tau \theta. \tag{21}$$

Die Glieder mit θ sind Correctionsglieder; sie verschwinden, falls θ gegen T klein genug ist. Daraus folgt, dass sogar sehr grobe Näherungswerte als Ausdrücke für i_τ genommen werden können.

Diese Näherungswerte lassen sich auf verschiedene Weise ableiten, um je nach Umständen den einen oder den anderen davon zu benutzen. Aus der Gleichung (4) haben wir ganz allgemein

$$i = \frac{E}{w + r}\left(1 - \frac{L}{E}\frac{\partial i}{\partial t}\right),$$

worin w mit der Zeit veränderlich ist; daraus folgt

$$i_\tau = \frac{E}{\varrho_\tau}\left[1 - \frac{L}{E}\left(\frac{\partial i}{\partial t}\right)_\tau\right], \quad \varrho_\tau = w_\tau + r.$$

Was den Wert von w_τ anbetrifft, so ist dieser eine wirkliche Constante, falls man nur dafür sorgt, dass die mittlere Temperatur des Flüssigkeitsunterbrechers unverändert bleibt; sonst würde natürlich auch T veränderlich. Da ferner für $t = 0$ auch $i = 0$ ist, so folgt

$$\frac{E}{L} = \left(\frac{\partial i}{\partial t}\right)_0$$

und

$$i_\tau = \frac{E}{\varrho_\tau}\left\{1 - \frac{(\partial i / \partial t)_\tau}{(\partial i / \partial t)_0}\right\}. \tag{22}$$

Ist nun τ gross gegen die Zeitconstante der Kette, so wird $(\partial i / \partial t)_\tau$ sehr klein im Vergleich mit $(\partial i / \partial t)_0$; wir haben also dann einfach

$$i_\tau = \frac{E}{\varrho_\tau}.$$

Dieser Wert ϱ_τ ist einer experimentellen Bestimmung wohl nicht zugänglich; derselbe wird also in unsere Formel für T als eine unbestimmte Constante eintreten. Man kann aber auch einen anderen Ausdruck für i_τ geben, wenn wir bemerken, dass i sehr oft fast geradlinig auf seinen maximalen Wert i_τ aufsteigt, um dann einige Zeit diesen Wert zu behalten.[1]) Diese letzte Zeit bezeichnen wir τ_2; τ_1 sei die Zeit des Stromanstieges, also

$$\tau = \tau_1 + \tau_2.$$

Dann gilt

$$i = \frac{i_\tau}{\tau_1} t \quad \text{für} \quad 0 \leqq t \leqq \tau_1,$$

$$i = i_\tau \quad \text{für} \quad \tau_1 \leqq t \leqq \tau$$

1) A. Wehnelt, l. c.; A. Voller und B. Walter, l. c.; wir sehen dabei natürlich von den elektrischen Schwingungen ab.

und folglich

$$\int_0^{\tau_1} i\,dt = \tfrac{1}{2} i_\tau \tau_1\,,\quad \int_{\tau_1}^{\tau} i\,dt = i_\tau \tau_2\,,\quad \int_0^{\tau} i\,dt = i_\tau\left(\tfrac{1}{2}\tau_1 + \tau_2\right),$$

$$\int_0^{\tau_1} i^2\,dt = \tfrac{1}{3} i_\tau^2 \tau_1\,,\quad \int_{\tau_1}^{\tau} i^2\,dt = i_\tau^2 \tau_2\,,\quad \int_0^{\tau} i^2\,dt = i_\tau^2\left(\tfrac{1}{3}\tau_1 + \tau_2\right).$$

Daraus berechnen wir leicht

$$T i_m = \int_0^T i\,dt = \tfrac{1}{2} i_\tau\,(T + \tau_2)\,,$$

$$T i_e^2 = \int_0^T i^2\,dt = \tfrac{1}{3} i_\tau^2\,(T + 2\tau_2)\,.$$

Aus diesen Gleichungen lässt sich τ_2 eliminiren; wir finden nach leichten Reductionen

$$\frac{\tau_2}{T} = \frac{4 i_m^2}{3 i_e^2} - 1 + \sqrt{\left(\frac{4 i_m^2}{3 i_e^2}\right)^2 - \frac{4 i_m^2}{3 i_e^2}}\,. \tag{23}$$

Da τ_2 immer positiv sein soll, so hat man ein Kriterium dafür, ob unsere Berechnung überhaupt erlaubt ist oder nicht darin, dass es

$$\frac{4 i_m^2}{3 i_e^2} \geqq 1\,,\quad i_e \leqq \frac{2}{\sqrt{3}} i_m$$

sein muss. Ergiebt sich aber $i_e > 2/\sqrt{3}\, i_m$, so bedeutet das, dass die erste Strecke $(0 - \tau_1)$ der Curve $i = f(t)$ sehr weit von der Gestalt einer geraden Linie abweicht. Ist das aber nicht der Fall, so haben wir

$$i_\tau = \frac{3 i_e^2}{2 i_m + \sqrt{4 i_m^2 - 3 i_e^2}} = \frac{2 i_m}{\frac{4 i_m^2}{3 i_e^2} + \sqrt{\left(\frac{4 i_m^2}{3 i_e^2}\right)^2 - \frac{4 i_m^2}{3 i_e^2}}}\,. \tag{24}$$

Verschwindet τ_2, so nimmt die ganze Curve $i = f(t)$ die Gestalt von zwei geneigten sich schneidenden Geraden [1]); der Schnittpunkt entspricht $t = \tau$, $i = i_\tau$. Dann folgt aus der Formel (23) und wie es auch einfach aus der entsprechenden Zeichnung zu ersehen ist:

$$i_\tau = 2 i_m = \sqrt{3}\, i_e\,. \tag{25}$$

In allen diesen Fällen lässt sich i_τ durch leicht directer Messung zugängliche Grössen i_e, i_m ausdrücken.

Ist also i_τ auf irgend welche Weise, obgleich nur ange-

1) A. Wehnelt, l. c. p. 256.

hert, bestimmt, so kommen in (21) nur vier Constanten vor
b, f, θ) und wir haben

3) $$T = \frac{b + \frac{1}{2} f i_e^2 \theta + \frac{1}{2} i_e \theta}{i_m + f i_e^2 - a}.$$

Für die Stiftunterbrecher spielen die Glieder mit f die
)lle einer Correction; für nicht zu kleine active Querschnitte
nnen wir daher angenähert schreiben

I) $$T = \frac{b + \frac{1}{2} i_e \theta}{i_m - a}.$$

Für die Lochunterbrecher nimmt die Formel (26), wie
cht verständlich ist, die Gestalt

3) $$T = \frac{\beta + \frac{1}{2} i_e^2 \theta}{i_e^2 - \alpha},$$

)rin

$$\alpha = \frac{a}{f}, \quad \beta = \frac{b}{f}$$

deuten. —

Auch diese zwei Ausdrücke für T sind ihrer Einfachheit
gen interessant.

In Betreff der Coefficienten f, a, b muss noch folgendes
merkt werden.

Wie gesagt, ist A, daher auch a, dem Querschnitte q
'ect proportional; C ist offenbar dem Volumen der sich ver-
mpfenden Elektrolytschicht δq proportional, endlich ist f dem
.erschnitte q nach (13) umgekehrt proportional, da dies für w_0
: Fall sein muss. Daraus folgt:

$$b = b'q; \; a = a'q, \; f = \frac{f'}{q}, \; \alpha = \alpha' q^2, \; \beta = \beta' q^2$$

d daher

)
$$\begin{cases} T = \dfrac{b' + \frac{1}{2} f' \frac{i_e^2}{q^2} \theta + \frac{1}{2} \frac{i_e}{q} \theta}{\frac{i_m}{q} + f' \frac{i_e^2}{q^2} - a'}, \\ T = \dfrac{b' + \frac{1}{2} \frac{i_e}{q} \theta}{\frac{i_m}{q} - a'}, \\ T = \dfrac{\beta' + \frac{1}{2} \frac{i_e^2}{q^2} \theta}{\frac{i_e^2}{q^2} - a'}. \end{cases}$$

ductorium für 100 cm Funkenlänge, dessen primäre Spule 800, und dessen secundäre Spule 90000 Windungen einer auf das sorgfältigste hergestellten Spiralstaffelwicklung besitzt. Der der primären Unterbrecherstelle parallel geschaltete Condensator hatte eine unveränderte Capacität von 0,18 Mikrofarad während der ganzen Beobachtungsreihe. Um den Einfluss einer schnellen Funkenfolge auf die Aenderung des Widerstandes in der Funkenstrecke zu verhindern, wurde die Ablesung vorgenommen, derart, dass zwischen zwei sich folgenden Entladungen mindestens 10 Sec. verstrichen waren.

Tabelle IX.

(f_2)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	cm
A.	0,9	1,7	2,4	3,3	4,1	4,8	5,8	7,0	8,2	9,5	Amp.
B.	0,95	1,8	2,5	3,5	4,2	4,9	6,0	7,5	9,0	10,0	„
C.	1,6	2,9	4,0	4,5	6,3	7,5	8,9	11,5	14,5	20,0	„
D.	2,5	3,4	5,0	5,5	7,0	9,0	9,5	13,0	17,0	21,0	„
E.	9,5	12,0	15,0	20,0	27,0	—	—	—	—	—	„

Die Ergebnisse aus der Tab. IX sind in Fig. 16 für die obere Grenze der Büschelentladung (Curve *A*), die intensiv

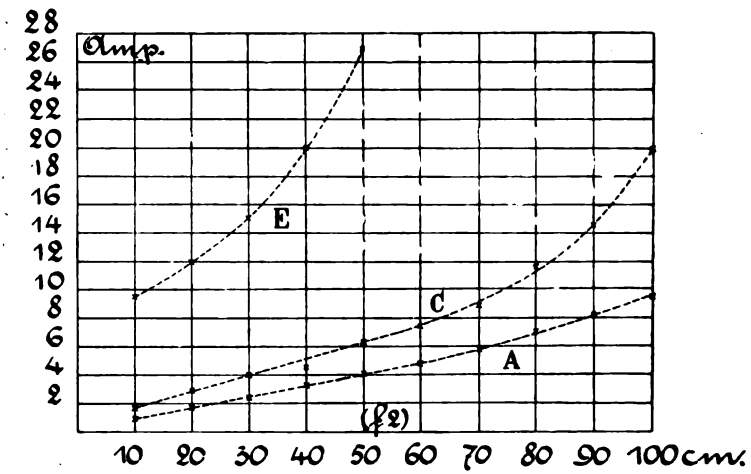


Fig. 16.

blaue Funkenentladung (Curve *C*) und die Entladung mit sehr dicker Aureole (Kurve *E*) graphisch dargestellt, als Abscissen die Funkenlänge (f_2), als Ordinaten die Magnetisirungsstrom-

n Wehneltunterbrechern wurde fast immer nur i_e gemessen; r die Lochunterbrecher liegen überhaupt keine gleichzeitigen ɜssungen von T und i_e vor. Nur bei Heinke finden wir die ıgaben über i_m und i_e; dort aber ist T nicht gemessen ɔrden.

Zum Schluss möge noch eine Bemerkung über den sogenannten Widerstand der Unterbrecher hier Platz finden. Es ; genug die Meinung verbreitet, es sei dieser Widerstand m Werte q umgekehrt proportional. Das ist nun ein Irrm. Für einen arbeitenden Unterbrecher kann man nur von ıem scheinbaren Widerstande sprechen, der offenbar von r Gestalt der Stromcurve, wie auch von der Art der Stromɪrkemessung (effective oder mittlere) abhängig sein soll.[1]) ɔer auch abgesehen davon, dass der specifische Widerstand ır Flüssigkeit in den Unterbrechern eine Function der Zeit ;, also sogar für einen *constanten* Strom, ist der Ohm'sche ïderstand des Unterbrechers nicht q umgekehrt proportional.

In der That, sei der Platinstift bei einem Wehneltunterecher von oben (z. B.) eingeführt, indem der die Flüssigkeit thaltende Bleikasten als andere Elektrode dient. Sind, wie wöhnlich, die Dimensionen des Kastens gross genug gegen e Dimensionen des activen Teiles des Stiftes, so muss man n Widerstand in der Weise berechnen, dass man die Flüssigit als einen sogenannten „Halbraum" betrachtet. Der Elekɔde kann man dann die Form eines langgestreckten Ellipides zuschreiben, dessen nur eine Hälfte activ ist. Bedeuten nn l die Länge, r den Radius dieser Hälfte des Rotationsɪpsoides, k den specifischen Widerstand, so beträgt, wie leicht ersehen ist,

$$w = \frac{k}{2\pi l} \log_n \frac{2l}{r}.$$

Haben wir z. B. drei Stifte von derselben kleinen Dicke 7 mm, deren Längen 4,0, 8,17, 12,35 mm[2]) sind, so stehen e Platinstiftoberflächen im Verhältnis 1 : 2 : 3, indem die ïderstände ergeben nicht $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$, sondern $1 : \frac{1}{1{,}66} : \frac{1}{2{,}27}$.

Was nun die Lochunterbrecher anbetrifft, so stellen wir ıs vor, es sei eine grosse Masse der Flüssigkeit mittels

1) Vgl. darüber z. B. C. Heinke, l. c.
2) E. Ruhmer, l. c. p. 803.

einer sehr dünnen isolirenden ebenen Wand in zwei Teile getrennt. Die Wand enthalte ein kleines Loch vom Radius r. Ist r klein genug gegen die Dimensionen des Flüssigkeitsvolumens bez. der beiden Elektroden, so setzt sich der Widerstand der Zelle aus demselben von zwei Halbräumen zusammen, welche miteinander durch das Loch verbunden sind, und noch aus dem Widerstande der Oeffnung selbst, welche man natürlich als eine kleine Säule mit der Höhe h und dem Querschnitte $q = \pi r^2$ betrachten kann. Dann berechnen wir nach bekannten Gesetzen

$$w = k\left(\frac{1}{2r} + \frac{h}{\pi r^2}\right).$$

Wie wir sehen, wird das zweite Glied der Summe nur dann eine überwiegende Rolle spielen, wenn $h/\pi r$ gross gegen $\frac{1}{2}$ wird. Das entspricht aber dem Falle, wenn man nicht bloss eine Oeffnung, sondern einen Canal in der dicken Wand hat. Solche Canäle sind praktisch schwer brauchbar, da in denselben die Dampfblasen oft sitzen bleiben und dadurch werden die Stromunterbrechungen aufgehört.

Kasan, im September 1902.

(Eingegangen 22. September 1902.)

6. *Ueber die oscillatorische Entladung nes Condensators bei grösserem Werte des Widerstandes des Stromkreises; von Hj. Tallqvist.*

1. Die Entladungs-, sowie Ladungsvorgänge in einem Stromeise mit dem Widerstande W, dem Selbstinductionscoeffiınten L und der Capacität C sind bekanntlich oscillatorisch, ls die Ungleichheit

$$W < 2\sqrt{\frac{L}{C}}$$

üllt ist. Meistens rührt L von einer Inductionsspule, C von ıem Condensator her, welche in den Stromkreis eingefügt sind.

Für die Schwingungsdauer T und das (einer Halboscillation tsprechend angegebene) logarithmische Decrement α der cillationen gelten die von Sir W. Thomson (Lord Kelvin)[1] fgestellten Formeln

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{W^2}{4L^2}}} = \frac{2\pi\sqrt{LC}}{\sqrt{1 - \frac{CW^2}{4L}}}$$

d

$$\alpha = \frac{W}{4L}T = \frac{\pi}{2}W\sqrt{\frac{C}{L}}\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{CW^2}{4L}}}$$

z., welche sich für kleine Werte des Widerstandes W zu

$$T = 2\pi\sqrt{LC}$$

d

$$\alpha = \frac{\pi}{2}W\sqrt{\frac{C}{L}}$$

z. vereinfachen.

2. Was die Formel (4) betrifft, so bestätigte Feddersen die oscillatorische Entladung einer Leydener Batterie die

1) W. Thomson, Phil. Mag. [4] 5. p. 393. 1853; Math. and phys. ›ers of Sir W. Thomson 1. p. 540. 1882.

Proportionalität zwischen T und $\sqrt{C}$ [1]), sowie zwischen T und $\sqrt{L}$ [2]), während Miesler [3]) zeigte, dass auch der Wert der in der Formel eingehenden Constante in diesem Falle mit der Erfahrung übereinstimmt. Für die oscillatorische Entladung eines Condensators durch einen Inductionskreis wurden schöne relative Bestimmungen von N. Schiller [4]) ausgeführt sowie absolute Messungen besonders von R. Hiecke [5]) unternommen. Alle diese Untersuchungen und noch einige weitere, welche in der geschichtlichen Einleitung zu meiner Arbeit „Untersuchungen über elektrische Schwingungen I" [6]) angeführt sind, legten die strenge Richtigkeit der Formel (4) dar, solange die Widerstände des Entladungsstromkreises relativ klein bleiben. Dass dieselbe Formel auch für die elektrischen Schwingungen bei der Ladung eines Condensators gilt, dessen Belegungen plötzlich mittels einer Selbstinduction sowie elektromotorische Kraft enthaltenden Strombahn verbunden werden, habe ich durch eine umfassende Experimentalarbeit [7]) nachgewiesen. Weil die Capacität des Condensators in dem letzten Falle nicht augenblicklich ihren vollen Wert erreicht, muss eine Correction [8]) der experimentell bestimmten Schwingungsdauer vorgenommen werden, welche jedoch bei einigermaassen guten Condensatoren nur wenige pro Mille erreicht.

Die Unabhängigkeit der Schwingungsdauer von dem als nicht zu gross vorauszusetzenden Widerstande des Stromkreises zeigten unter anderen Versuche von Feddersen [9]) über die Batterieentladung und von mir [10]) über die Ladung eines Condensators.

---

1) B. W. Feddersen, Pogg. Ann. **108.** p. 457. 1859; **116.** p. 132. 1862.

2) B. W. Feddersen, Pogg. Ann. **130.** p. 439. 1867.

3) J. Miesler, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **99.** [2] p. 579. 1890.

4) N. Schiller, Pogg. Ann. **152.** p. 535. 1874.

5) R. Hiecke, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **96.** [2] p. 134. 1888.

6) Hj. Tallqvist, Acta Soc. Scient. Fenn. **23.** Nr. 4. 1897.

7) Hj. Tallqvist, Acta Soc. Scient. Fenn. **23.** Nr. 4. 1897; Wied. Ann. **60.** p. 248. 1897.

8) Hj. Tallqvist, Acta Soc. Scient. Fenn. **26.** Nr. 3. p. 33. 1899.

9) B. W. Feddersen, Pogg. Ann. **108.** p. 497. 1859.

10) Hj. Tallqvist, Acta Soc. Scient. Fenn. **23.** Nr. 4. p. 87. 1897; Wied. Ann. **60.** p. 265. 1897.

3. Auf die experimentelle Verification der Formel (5) ist viel Mühe angewandt worden. Für diesen Zweck sind die oscillatorischen Vorgänge in einem an den Belegungen eines Condensators (Luftcondensator oder Condensator mit festem Dielektricum) endenden Stromkreise mit merkbarer Selbstinduction besser geeignet, als die Entladung der Leydener Batterie. Das Decrement ergab sich um so schärfer, je besser und vollständiger man lernte, die Schwingungscurven experimentell aufzunehmen. Schiller[1]) fand, dass die Dämpfung bei der oscillatorischen Condensatorentladung bedeutend grösser ist, als die Formel (5) verlangt, und zog zur Erklärung der unerwarteten Abweichung das schwache Leitungsvermögen der isolirenden Schichten der Inductionsspulen und des Dielektricums des Condensators zu Hülfe. Das Ergebnis war auch befriedigend; indessen sind alle Messungen nur relativ, indem die absoluten Werte der charakteristischen Constanten C und L der Strombahn nicht bestimmt wurden. Wie Schiller kam auch Colley[2]) zu dem Resultate, dass die Dämpfung der Schwingungen viel stärker ist, als die elementare Theorie erfordert. Weitere Erklärungen hierzu suchte man in einer Inductionswirkung auf benachbarte Leiter (Klemenčič[3]), Hiecke[4])) oder in einer Energieabsorption im Condensator (Porter).[5]) Alle diese letzteren Erklärungen haben jedoch nur in Ausnahmefällen eine Bedeutung.

Auch bei der oscillatorischen Ladung eines Condensators erhält man ein grösseres Decrement als nach der Formel (5).[6]) Hr. Seiler[7]) schliesst hieraus, dass die Werte des Decrementes der Ladungsschwingungen für theoretische Zwecke (die Ermittelung absoluter Werte von Capacitäten oder Selbstinductionen) nicht verwendbar sind. So ungünstig liegt die Sache

1) N. Schiller, Pogg. Ann. **152.** p. 535. 1874.
2) R. Colley, Wied. Ann. **26.** p. 432. 1885.
3) I. Klemenčič, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **93.** [2] p. 491. 1886.
4) R. Hiecke, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **96.** [2] p. 134. 1888.
5) A. W. Porter, Proc. Roy. Soc. **54.** p. 7. 1893.
6) Hj. Tallqvist, Acta Soc. Scient. Fenn. **23.** Nr. 4. p. 79. 1897.
7) U. Seiler, Wied. Ann. **61.** p. 80. 1897.

jedoch nicht. Denn beachtet man das Leitungsvermögen der isolirenden Schichten der Inductionsspule und des Condensatordielektricums, so erhält man das Decrement [1])

$$(6) \qquad \alpha = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{C W'^2}{4 L}}} \left\{ \sqrt{\frac{L}{C}} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r} \right) + \sqrt{\frac{C}{L}} W \right\}$$

oder für nicht zu grosse Widerstände

$$(7) \qquad \alpha = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{L}{C}} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r} \right) + \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{C}{L}} W = a + b W,$$

welches sich gut mit den Beobachtungen vereinigen lässt. [2]) Es ist in der Formel (6)

$$(8) \qquad W' = W + \frac{L}{C} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r} \right)$$

und bezeichnet R den Isolationswiderstand des Condensators, r den Widerstand der isolirenden Schichten der Inductionsspule. Bei meinen Versuchen konnte ohne merkbaren Fehler R als unendlich gross betrachtet werden, dagegen war der Einfluss von r sehr fühlbar. Der Coefficient b der Formel (7) ist einer experimentellen Verification fähig, und muss man dabei eine nicht ganz unbedeutende Correction [3]) wegen der Veränderlichkeit der Capacität des Condensators anbringen, eine solche Anordnung der Versuche vorausgesetzt, dass der Condensator ursprünglich keine Ladung enthält und seine Belegungen plötzlich mit einander verbunden werden.

4. Die Uebereinstimmung der Formel (4) mit der Wirklichkeit ist wohl nie angezweifelt worden. Wie aus dem oben dargelegten hervorgeht, ist auch die Anwendbarkeit der Formel (5) nunmehr sichergestellt. Nur muss der wirkliche Widerstand W mit einem Zusatzwiderstande $L/C(1/R + 1/r)$ vergrössert werden, dessen directe nähere Erforschung noch offen bleibt.

Das Gesagte gilt für so kleine Widerstände des Strom-

1) Hj. Tallqvist, Acta Soc. Scient. Fenn. 23. Nr. 4. p. 38. 1897.

2) A. F. Sundell u. Hj. Tallqvist, Ann. d. Phys. 4. p. 72. 1901; Hj. Tallqvist, Acta Soc. Scient. Fenn. 26. Nr. 3. p. 27. 1899.

3) A. F. Sundell u. Hj. Tallqvist, Ann. d. Phys. 4. p. 72. 1901.

eises, dass der in den Formeln (2) und (3) vorkommende
ıctor

)
$$\frac{1}{\sqrt{1-\frac{C W^2}{4 L}}}$$

ne merkbaren Fehler mit 1 ersetzt werden kann. Meines
issens fehlten dagegen bis jetzt fast vollständig Untersuchungen
ıer den Einfluss des Factors (9) auf die Schwingungsdauer
ıd das Decrement der gedämpften elektrischen Oscillationen.
ıe vorliegende Arbeit hat den Zweck, diese Lücke auszufüllen.
ısser dem theoretischen Interesse hat die Frage der Wirkung
s Factors (9) praktische Bedeutung für die auf primäre
ıktrische Schwingungen gegründeten Messmethoden, besonders
ınn man von der Formel

0)
$$L = \frac{T^2}{4\pi^2 C}\left(1 - \frac{C W^2}{4 L}\right)$$

er

1)
$$L = \frac{T^2}{4\pi^2 C}\left\{1 - \left(\pi \frac{C W}{T}\right)^2\right\}$$

r die experimentelle Bestimmung der Selbstinductionscoeffi-
ıenten von Inductionsspulen mit nicht zu vernachlässigendem
iderstande Gebrauch macht.

Bei grösserem Widerstande W des Stromkreises wird die
ämpfung der Schwingungen so stark, dass nur wenige Wellen,
ıter Umständen nur eine oder eine halbe Welle, deutlich
rvortreten. Dieser Umstand erschwert wesentlich die
ıstimmung genauer Werte von T und α. Infolge dessen kann
ch keine so grosse Genauigkeit der Ergebnisse verlangt
ırden, wie bei Versuchen mit relativ kleinem Widerstande.

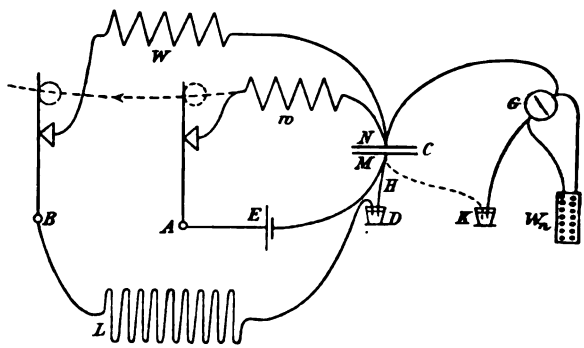
Die in der vorliegenden Abhandlung enthaltenen Unter-
chungen sind ausführlicher dargestellt in einer in den Acta
r Finnländischen Gesellschaft der Wissenschaften eingehenden
rbeit: Ueber die Elektricitätsbewegung in verzweigten Strom-
eisen mit Induction und Capacität. [1]) Die Experimente
ırden in dem physikalischen Laboratorium des eidgenössischen
ılytechnicums zu Zürich ausgeführt, und ist es mir eine liebe
licht, dem Hrn. Prof. Dr. H. F. Weber für seine wertvolle

1) Hj. Tallqvist, Acta Soc. Scient. Fenn. 28. Nr. 1. p. 511—545. 1902.

freundliche Unterstützung meiner Arbeiten meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Versuchsanordnung und Berechnungsmethoden.

5. Die Versuchsanordnung gründete sich auf die punktweise Aufnahme der Schwingungscurven und war nicht sehr wesentlich verschieden von der bei einer früheren Arbeit über die oscillatorische Ladung von Condensatoren gebrauchten Anordnung.[1]) In der nachstehenden schematischen Figur ist *NWBLDHM* der eigentliche, an den Condensatorpolen *N* und *M* endende Stromkreis mit dem Widerstande *W* und der eingefügten Inductionsspule *L*. An denselben Polen endet noch ein zweiter Stromkreis *Nw AEM* mit dem Wider-



stande *w* und der constanten, durch einen Accumulator erzeugten elektromotorischen Kraft von der Grösse *E*. *A* und *B* sind zwei herunterschlagbare Contacte eines vereinfachten zeitmessenden Helmholtz'schen Pendelunterbrechers, und zwar *A* fest, *B* verschiebbar. *H* ist ein bewegliches, mit einer Ebonithandhabe versehenes Leitungsstück, dessen freies Ende entweder in das der Hauptbahn angehörende Quecksilbernäpfchen *D* (wie in der Figur) oder in das der Galvanometerbahn angehörende Näpfchen *K* gesteckt wird. Beide Näpfchen ruhen auf Paraffinplatten. Nähere Angaben über die Inductionsspule, den Condensator, den Pendelunterbrecher und die Zeitmessung mittels desselben, sowie über das Galvanometer findet man in den am Anfang dieses Artikels erwähnten

1) Hj. Tallqvist, Acta Soc. Scient. Fenn. **23**. Nr. 4. p. 45 u. f. 1897; Hj. Tallqvist, Wied. Ann. **60**. p. 248. 1897.

Arbeiten.[1]) Zum Zwecke der Vergrösserung des Widerstandes W des Hauptstromkreises ohne merkbare Aenderung der Selbstinduction wurden mehrere Widerstände angefertigt, teils aus einem Nickelindrahte von etwa 0,3 mm Durchmesser, teils aus einer sehr feinen Nickelinlamelle, deren Widerstand ungefähr 8 Ohm pro Centimeter Länge betrug.

6. Bei jedem einzelnen Versuche wird bei geschlossenen Pendelcontacten zuerst die Verbindung zwischen M und D mittels des Leitungsstückes H hergestellt. Dabei entsteht in dem Stromkreise $EANWBLDHME$ ein Strom, welcher praktisch genommen nach ein paar Secunden stationär geworden ist und die Stärke

$$i_0 = \frac{E}{W + w} \tag{12}$$

aufweist, während die Ladung des Condensators gleichzeitig

$$C\Pi_0 = \frac{W}{W + w} CE \tag{13}$$

beträgt. Man lässt jetzt das Pendel fallen, der Contact A wird zuerst heruntergeschlagen und eine Entladung des Condensators durch den Hauptstromkreis $NWBLDHM$ eingeleitet. Nach einer kurzen regulir- und messbaren Zeit wird der Process abgebrochen, indem der zweite Contact B des Pendelunterbrechers heruntergeschlagen wird. Den zurückbleibenden Ladungsrest misst man mittels Entladung durch das Galvanometer G, indem das Leitungsstück H von D nach K herübergeschaltet wird. Das Resultat erscheint als ein Punkt der Entladungscurve, mit der Zeit als Abscisse und den in

1) Der in den genannten Abhandlungen beschriebene und abgebildete Pendelunterbrecher war mit einem (festen) Schliessungscontacte und einem (beweglichen) Oeffnungscontacte versehen. Das Arbeiten mit einem Schliessungscontacte ist mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden. Thatsächlich wurde auch jetzt der Schliessungscontact durch einen zweiten Oeffnungscontact ersetzt, wie beim ursprünglichen Helmholtz'schen Pendel. Man erhielt so eine genauere Zeitmessung und eine grosse Zeitersparnis bei der Arbeit, indem eine einmalige Beobachtung jedes Punktes sich nunmehr als völlig genügend erwies. Um eine unstatthafte Leitung zwischen den beiden Contacten A und B mittels des dieselben herunterschlagenden Stahlstabes des Pendelunterbrechers zu verhindern, solange diese Contacte unfern voneinander standen, wurden die Enden des Stabes mit Ebonitröhren bekleidet.

corrigirten Scalenteilen der Galvanometerscala ausgedrückten Ladungsrest des Condensators als Ordinate.

Die volle Ladung CE des Condensators ergiebt sich, indem man nur den Contact A des Pendelunterbrechers schliesst und den Contact B offen lässt, das Pendel zum Fallen bringt und durch das Galvanometer entladet. Aus der vollen Ladung folgt die Anfangsladung (13) durch Multiplication mit $W/W+w$.

7. Aus drei successiven Extremen M_{n-1}, M_n und M_{n+1} einer oscillatorischen Entladungscurve ergiebt sich, indem die zugehörige Welle als regelmässig gedämpft betrachtet wird, die zu M_n entsprechende normale Ladung Q_n[1]), um welche die Schwingung erfolgt,

$$(14)\quad Q_n = \frac{M_{n-1}M_{n+1} - M_n^2}{M_{n-1} + M_{n+1} - 2M_n} = M_{n-1} - \frac{(M_{n-1} - M_n)^2}{(M_{n-1} - M_n) + (M_{n+1} - M_n)}.$$

$$(n = 2,\ 3,\ 4\ \ldots\ .).$$

Sämtliche Werte Q_n liefern die „Axe" der Curve. *Für diese Axe ist immer sehr genau eine gerade Linie gefunden worden*, welche jedoch nicht vollkommen mit der Nullaxe der Ordinaten zusammenfällt, sondern nach der Seite der positiven Galvanometerausschläge um etwa 2 pro mille der Grösse der vollen Ladung CE[2]) oder unbedeutend mehr verschoben ist. Es ist schwierig, eine bestimmte Ursache dieser jedenfalls sehr kleinen Abweichung anzugeben.

Versetzt man die Stromquelle E aus dem Nebenkreise in den Hauptkreis selbst, so ergiebt sich eine Ladungscurve. Ist diese Curve oscillatorisch, so berechnet man ihre Axe wieder auf Grund der Formel (14). Bei der experimentellen Aufnahme von Ladungscurven wurde gefunden, dass *die Axen sehr genau gerade Linien sind*, welche mit denjenigen Geraden zusammenfallen, welche die volle Ladung CE darstellen. So ergab sich z. B. in einem Falle[3]) $CE = 100{,}15$ Sct. und im Mittel $Q = 100{,}19$ Sct. Hieraus folgt, dass *die Capacität des Condensators, welche am Anfang und am Ende der Ladung ihren vollen Wert hat, auch während der Schwingungen wenigstens sehr*

1) A. F. Sundell, Acta Soc. Scient. Fenn. Nr. 11 **24**. p. 7. 1899; A. F. Sundell u. Hj. Tallqvist, Ann. d. Phys. **4**. p. 77. 1901.

2) Hj. Tallqvist, Acta Soc. Scient. Fenn. **28**. Nr. 1. p. 527. 1902.

3) Hj. Tallqvist, Acta Soc. Scient. Fenn. **28**. Nr. 1. p. 528. 1902.

nahe diesen vollen Wert beibehält. Keine Correctur der Werte des Decrementes und der Oscillationszeit wegen einer Abweichung der Capacität von dem vollen Werte oder wegen ihrer Veränderungen während der Schwingungen ist somit erforderlich, weder bei Ladungs- noch bei Entladungscurven, im Gegensatz zu demjenigen Falle [1]), in welchem der Vorgang mit einem ungeladenen Condensator anfängt, wobei die Veränderlichkeit der Capacität des Condensators einen nicht unwesentlichen Einfluss besonders auf die Berechnung des Decrementes ausübt.

Zur Ermittelung der Schwingungsdauer T bestimmt man graphisch durch Construction in genügend grosser Scala die Schnittpunkte der Schwingungscurve mit ihrer Axe, combinirt dann den ersten Schnittpunkt mit dem letzten, den zweiten mit dem vorletzten etc. und berechnet aus den so erhaltenen Multipelsummen das Mittel. Dieser Process wird bei Curven mit einer relativ grossen Anzahl von Wellen nur für die Hälfte der Schnittpunkte ausgeführt, sodass man also gleich Multipel von 1 erhält, für Curven mit wenigen Wellen dagegen für sämtliche, in dem Abstande $T/2$ von einander gelegene Schnittpunkte.

Die Beobachtungen zeigen, dass die einzelnen Werte von T oder $1/2$ innerhalb der möglichen Fehlergrenzen entlang der Schwingungscurve constant bleiben.

Für diejenige halbe Welle, welche zwischen den beiden Extremen M_n und M_{n+1} liegt, berechnet man das dekadische logarithmische Decrement $\gamma = \alpha \,.\, \text{mod.} = 0{,}43429\,\alpha$

$$\gamma_{n+1/2} = \log \frac{M_{n+1} - {}^1/_2(Q_n + Q_{n+1})}{{}^1/_2(Q_n + Q_{n+1}) - M_n}. \tag{15}$$

Gemäss den Beobachtungen bleiben die Werte von γ längs der Schwingungscurve constant, oder zeigen, indem sie ziemlich sensibel für Fehler in den Extremen M sind, nur ganz unregelmässige Abweichungen vom Mittel. Aus den mittels der Formel (15) erhaltenen Werten γ zieht man die Mittel I und aus diesen Mitteln nochmals die Mittel II, welche dann

1) A. F. Sundell, Acta Soc. Scient. Fenn. 24. Nr. 11. p. 7 u. f. 1899; Hj. Tallqvist, Acta Soc. Scient. Fenn. 26. Nr. 8. p. 4 u. f. 1899; A. F. Sundell u. Hj. Tallqvist, Ann. d. Phys. 4. p. 72. 1901.

IX. Die Drehung der Aureole im Magnetfeld des Inductoriums erfolgt nach der Ampère'schen Regel wie in einem Gleichstrom-Magnetfelde.

Durch Studium der Gestalt der Aureole im Magnetfeld des eigenen Inductoriums wurde das Resultat erhalten, dass *das magnetische Feld des Inductoriums unter normalen Verhältnissen kein Wechselstromfeld ist.* Hinsichtlich des Näheren verweise ich auf meine in den Verhandlungen zu Basel[1]) erschienene Arbeit, wo diesbezügliche Photogramme publicirt sind.

X. Ermittelung der Schwingungsdauer aus den Photogrammen.

Ganz besonders eignen müssen sich hierzu die scharf abgesetzten Linien in den Photogrammen der Figg. 18 und 20, aber auch die Charakteristik in den Figg. 21 und 23 bis 25 muss in dieser Hinsicht ziemlich genaue Resultate geben. Kennt man die Umdrehungszahl des Motors, so lässt sich aus den Abständen der Linien bez. den Punkten und Strichen auf der Charakteristik die Zeit von einer Entladung zur anderen leicht bestimmen.

So machte z. B. bei der in Fig. 18 wiedergegebenen Entladung die lichtempfindliche Platte 17 Umdrehungen in der Secunde, und es ergiebt sich hieraus die Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Hauptlinien zu 0,0004 Sec. Wir haben gesehen, dass alle hier besprochenen Entladungen nicht oscillirende, sondern pulsirende, d. h. gleichgerichtete Entladungen waren. Bei Wechselstrom oder oscillirendem Strom im allgemeinen haben wir zwei Maxima der elektromotorischen Kraft in einer ganzen Schwingung (Periode). Bei pulsirenden (gleichgerichteten) Entladungen haben wir dagegen in einer Periode nur ein solches Maximum. Es kommt demnach in unserem Falle auf eine ganze Schwingung nur *eine* Entladung, und nicht deren zwei, wie bei oscillirenden Entladungen. Hiervon ausgehend ist *die Zeit von einer Entladung zur nächsten zugleich die Schwingungsdauer*, die bei unserem Photogramm Fig. 18

1) Fr. Klingelfuss, Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. 15. p. 158—165. 1902.

bestehen, oder noch strenger genommen die Relation

$$\frac{T}{T_0} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{4}\frac{C}{L} W'^2}} \tag{17}$$

erfüllt sein, wobei nach (8)

$$W' = W + \frac{L}{C}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r}\right)$$

der wegen der Leitungsfähigkeit der isolirenden Substanzen der Inductionsspule und des Condensators verbesserte Widerstand des Stromkreises ist. Den Zusatzwiderstand

$$W' - W = \frac{L}{C}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r}\right)$$

berechnet man genügend genau aus dem bei der ersten Curve der Reihe gemessenen Decremente γ_0 mittels der aus (7) folgenden Formel

$$W' - W = \frac{\gamma_0 - M\frac{\pi}{2} W_0 \sqrt{\frac{C}{L}}}{M\frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{C}{L}}}. \tag{18}$$

Die beigefügten Tabellen enthalten die Resultate der Messungen von Schwingungsdauern, wobei die Tausendstel Secunde die Zeiteinheit ist. Der angegebene Fehler ist der wahrscheinliche, nicht der mittlere.

Reihe *A*. $C = 2{,}0229$ Mikrof. $L = 0{,}5933$ Henry. $W' - W = 10{,}67$ Ohm.

Nr. der Curve	W in Ohm	T beob.	$\frac{T}{T_0}$ beob.	$\frac{T}{T_0}$ ber.	Diff. in Proc.
1	3,56	6,910 ± 1,9	—	—	—
2	67,05	6,908 ± 4,5	0,9997 ± 7,1	1,003	−0,3
3	184,48	7,007 ± 11	1,014 ± 1,6	1,017	−0,3
4	208,19	7,262 ± 59	1,051 ± 8,6	1,045	+0,6
5	490,35	7,844 ± 196	1,135 ± 28,4	1,128	+0,6
6	650,03	8,972 ± 224	1,298 ± 32,4	1,262	+2,8

Reihe *B.* $C = 1{,}0119$ Mikrof. $L = 0{,}5933$ Henry. $W' - W = 20{,}85$ Ohm.

Nr. der Curve	W in Ohm	T beob.	$\frac{T}{T_0}$ beob.	$\frac{T}{T_0}$ ber.	Diff. in Proc.
1	3,56	4,865 ± 1,2	—	—	—
2	67,07	4,855 ± 4,5	0,9979 ± 9,6	1,002	−0,4
3	184,49	4,931 ± 8,6	1,013 ± 1,8	1,015	−0,2
4	303,27	5,039 ± 11	1,036 ± 2,2	1,023	+1,2
5	490,59	5,161 ± 52	1,061 ± 11	1,061	0,0
6	650,09	5,470 ± 18	1,124 ± 3,8	1,112	+1,1

Reihe *C.* $C = 0{,}5071$ Mikrof. $L = 0{,}5933$ Henry. $W' - W = 41{,}04$ Ohm.

Nr. der Curve	W in Ohm	T beob.	$\frac{T}{T_0}$ beob.	$\frac{T}{T_0}$ ber.	Diff. in Proc.
1	3,59	3,436 ± 1,8	—	—	—
2	67,07	3,455 ± 2,0	1,006 ± 0,8	1,001	+0,5
3	184,48	3,483 ± 6,2	1,014 ± 1,9	1,006	+0,8
4	303,27	3,549 ± 7,5	1,033 ± 2,3	1,018	+1,9
5	490,50	3,655 ± 20	1,064 ± 5,7	1,032	+3,0
6	650,22	3,726 ± 21	1,084 ± 6,1	1,055	+2,7
7	811,36	3,880 ± 24	1,129 ± 7,1	1,088	+3,6

Reihe *D.* $C = 2{,}0229$ Mikrof. $L = 0{,}1926$ Henry. $W' - W = 8{,}89$ Ohm.

Nr. der Curve	W in Ohm	T beob.	$\frac{T}{T_0}$ beob.	$\frac{T}{T_0}$ ber.	Diff. in Proc.
1	2,16	3,915 ± 1,4	—	—	—
2	65,68	3,995 ± 8,3	1,020 ± 2,1	1,007	+1,3
3	124,15	4,069 ± 39	1,039 ± 10	1,024	+1,4
4	183,25	4,187 ± 22	1,069 ± 5,3	1,052	+1,6
5	242,18	4,366 ± 17	1,115 ± 3,9	1,095	+1,8

Reihe *E.* $C = 2{,}0229$ Mikrof. $L = 0{,}08875$ Henry. $W' - W = 11{,}84$ Ohm.

Nr. der Curve	W in Ohm	T beob.	$\frac{T}{T_0}$ beob.	$\frac{T}{T_0}$ ber.	Diff. in Proc.
1	1,59	2,667 ± 2,4	—	—	—
2	65,09	2,773 ± 16	1,039 ± 6,1	1,017	+2,1
3	123,61	2,886 ± 45	1,082 ± 17	1,057	+2,3
4	182,55	3,032 ± 59	1,137 ± 22	1,129	+0,7

In den beiden ersten Reihen ist die Uebereinstimmung ischen den beobachteten und berechneten Werten von T/T_0 ıe sehr gute, in anbetracht des Umstandes, dass die Ge- uigkeit der Bestimmung der Schwingungsdauer mit relativ ɔssem und zunehmendem Widerstande rasch abnehmen muss. den Reihen *C*, *D* und *E* ist die Uebereinstimmung zwar friedigend, aber nicht so gut wie in den Reihen *A* und *B*, lem die Differenz zwischen T/T_0 beob. und T/T_0 ber. immer sitiv ausfällt. Ursachen zu den Abweichungen sind unter derem Unsicherheiten in den Werten von *L* und *C*, sowie $'- W$, hauptsächlich wohl aber eine Ungenauigkeit in der ıitbestimmung mittels des Pendelunterbrechers, welche zu- nehmen schien, wenn das ganze aufgenommene Stück der hwingungscurve kürzer gewählt werden musste und dabei ıen bestimmten Sinn zeigte. Vielleicht ist dies auf eine osswirkung an den Pendelcontacten zurückzuführen, für welche ine Correction an den Messresultaten angebracht worden ist. s Endresultat folgt jedoch unzweifelhaft, dass die Formel (2) r die Schwingungsdauer der Oscillationen mit der Erfahrung ıereinstimmende Werte liefert, auch für grössere Werte des iderstandes des Stromkreises.

In diesem Zusammenhange mag schliesslich noch die aus r Formel (2) herzuleitende Annäherungsformel

)) $$T = 2\pi\sqrt{LC}\left\{1 + \tfrac{1}{8}\frac{C}{L}W^2\right\}$$

atz finden, welche bis zu einer gewissen Grösse des Wider- ındes brauchbar bleibt.

Das Decrement als Function des Widerstandes.

9. Für das logarithmische Decrement der Schwingungen gt aus der Formel (3), indem W mit W' ersetzt wird,

)) $$\gamma = M\frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{C}{L}}W'\frac{1}{\sqrt{1-\frac{CW'^2}{4L}}}.$$

mmt man in jeder der im Abschn. 8 betrachteten Reihen n kleinsten Widerstand $W_0' = W_0 + (W' - W)$, so hat man ıfach

l) $$\gamma_0 = M\frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{C}{L}}W_0'.$$

Aus (20) und (21) wird die Relation

$$(22) \qquad \sqrt{1-\frac{C W'^2}{4L}}\gamma - \gamma_0 = M\frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{C}{L}}(W - W_0)$$

abgeleitet, welche angemessen der experimentellen Prüfung zu Grunde gelegt wird. Man erhält das linke Glied

$$(23) \qquad G_1 = \sqrt{1-\frac{C W'^2}{4L}}\gamma - \gamma_0$$

aus dem im Abschn. 8 berechneten Werte

$$\frac{T}{T_0} = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{C W'^2}{4L}}}$$

und den beobachteten Grössen γ und γ_0, das rechte Glied

$$(24) \qquad G_2 = M\frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{C}{L}}(W - W_0)$$

dagegen aus den Constanten des Stromkreises. Die Resultate werden hier für die im Abschn. 8 betrachteten Schwingungscurven tabellarisch zusammengestellt.

Reihe *A*. $C = 2{,}0229$ Mikrof. $L = 0{,}5933$ Henry. $W' - W = 10{,}67$ Ohm.

Nr. der Curve	W in Ohm	γ	G_1	G_2	Diff. in Proc.
1	3,56	0,01792 ± 0,6	—	—	—
2	67,05	0,09761 ± 43	0,0794 ± 4,3	0,0800	−0,7
3	184,48	0,24955 ± 320	0,2276 ± 31	0,2279	−0,1
4	203,19	0,40748 ± 43	0,3721 ± 4	0,3774	−1,4
5	490,35	0,69464 ± 120	0,5979 ± 10	0,6131	−2,5
6	650,03	1,02730 ± 320	0,7961 ± 25	0,8143	−2,3

Reihe *B*. $C = 1{,}0119$ Mikrof. $L = 0{,}5933$ Henry. $W' - W = 20{,}85$ Ohm.

Nr. der Curve	W in Ohm	γ	G_1	G_2	Diff. in Proc.
1	3,56	0,02174 ± 0,7	—	—	—
2	67,07	0,07849 ± 1,4	0,0566 ± 0,2	0,0566	0,0
3	184,49	0,18566 ± 18	0,1618 ± 1,3	0,1612	+0,1
4	303,27	0,29726 ± 0,9	0,2688 ± 0,1	0,2670	+0,7
5	490,59	0,47059 ± 110	0,4218 ± 10	0,4338	−2,8
6	650,09	0,63847 ± 824	0,5522 ± 74	0,5760	−4,3

eihe *C*. $C = 0{,}5071$ Mikrof. $L = 0{,}5933$ Henry. $W' - W = 41{,}04$ Ohm.

r. der urve	W in Ohm	γ	G_1	G_2	Diff. in Proc.
1	3,59	0,02815 ± 1,4	—	—	—
2	67,07	0,06855 ± 5,7	0,0403 ± 0,6	0,0400	+0,7
3	184,48	0,14421 ± 13	0,1154 ± 1,3	0,1141	+1,1
4	303,27	0,22205 ± 5,4	0,1912 ± 0,6	0,1890	+1,1
5	490,50	0,34492 ± 22	0,3066 ± 2,1	0,3071	−0,2
6	650,22	0,45305 ± 53	0,4019 ± 5	0,4078	−1,5
7	811,36	0,58016 ± 180	0,5063 ± 17	0,5094	−0,6

eihe *D*. $C = 2{,}0229$ Mikrof. $L = 0{,}1926$ Henry. $W' - W = 8{,}89$ Ohm.

Nr. der Curve	W in Ohm	γ	G_1	G_2	Diff. in Proc.
1	2,16	0,02443 ± 1,2	—	—	—
2	65,68	0,16600 ± 6,7	0,1406 ± 0,7	0,1404	+0,1
3	124,15	0,30496 ± 110	0,2784 ± 11	0,2697	+1,4
4	183,25	0,45281 ± 870	0,4059 ± 83	0,4004	+1,4
5	242,18	0,61667 ± 670	0,5389 ± 61	0,5307	+1,5

Reihe *E*. $C = 2{,}0229$ Mikrof. $L = 0{,}08875$ Henry. $W' - W = 11{,}84$ Ohm.

Nr. der Curve	W in Ohm	γ	G_1	G_2	Diff. in Proc.
1	1,59	0,04374 ± 4,2	—	—	—
2	65,09	0,25823 ± 80	0,2101 ± 3,0	0,2068	+1,6
3	123,61	0,45600 ± 520	0,3878 ± 50	0,3974	−2,5
4	182,55	0,69422	0,5712	0,5894	−3,2

Den Tabellen gemäss ist die Relation $G_1 = G_2$ so genau erfüllt, als man es verlangen kann, hinsichtlich der Menge von Fehlerquellen, welche hierbei einen Einfluss ausüben. Es folgt somit, *dass die Formel (20) die Decremente der Entladungsschwingungen richtig wiedergiebt, auch bei grossen Werten des Widerstandes des Stromkreises.*

Die Grenze zwischen oscillatorischer und aperiodischer Entladung.

10. Die fundamentalen Fragen in Bezug auf die Abhängigkeit der Schwingungsdauer und des Decrementes von dem

Widerstande des Stromkreises haben in den Abschn. 8 und 9 ihre Beantwortung gefunden. Schliesslich soll hier noch eine Untersuchung mitgeteilt werden über den Grenzwiderstand, bei welchem die oscillatorische Entladung in eine aperiodische (oder continuirliche) übergeht. Die Theorie giebt für diesen Widerstand den Wert

$$W = 2\sqrt{\frac{L}{C}}. \tag{25}$$

Es hat besonders Feddersen[1]) hierauf sich beziehende Versuche bei der Entladung der Leydener Batterie angestellt und unter anderem gefunden, dass der Grenzwiderstand umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Capacität der Batterie (Flaschenanzahl bei gleichen Flaschen) ist.

Zwecks der experimentellen Bestimmung der Uebergangsgrenze wurde die Aufnahme von Entladungscurven bei grösserem und grösserem Widerstande des Stromkreises innerhalb den obigen Reihen A bis E so weit fortgesetzt, dass die letzte Curve oder die zwei letzten Curven jeder Reihe deutlich aperiodisch waren. Von besonderem Nutzen ist es hierbei, zwei Curvenstückaufnahmen für dieselben Werte von L, C und W derart zu machen, dass einmal $E = 1$ Acc. ist und der Nebenschlusswiderstand am Galvanometer einen angemessenen Wert hat, das andere Mal dagegen sowohl die elektromotorische Kraft E wie der Nebenschlusswiderstand bedeutend grösser genommen sind. Bei der zweiten Aufnahme tritt eine gewisse Vergrösserung der Curvenordinaten ein und muss ein entsprechendes Stück am Anfang der Curve ausgelassen werden. Aus den so erhaltenen Reihen von Entladungscurven kann man zwar nicht genau den Grenzwiderstand W zwischen den beiden Entladungsformen bekommen, aber jedenfalls ein Intervall abschätzen, innerhalb welchem W liegt. Diese Abschätzung ist vor der theoretischen Berechnung ausgeführt worden. Statt der Formel (25) hat man jetzt

$$W' = 2\sqrt{\frac{L}{C}} \tag{26}$$

zu nehmen und erhält durch Abziehen von $W' - W$ den gesuchten Widerstand W. Die Resultate waren hierbei folgende:

1) B. W. Feddersen, Pogg. Ann. **112**. p. 451. 1861; **113**. p. 437. 1861.

	Reihe				
	A	*B*	*C*	*D*	*E*
in Mikrof.	2,0229	1,0119	0,5071	2,0229	2,0229
in Henry	0,5933	0,5933	0,5933	0,1926	0,08875
p. erhaltenes Intervall	1060	1500	2060	600	400
für W (Ohm)	bis 1090	bis 1520	bis 2100	bis 630	bis 420
tervallmitte W_e	1075	1510	2080	615	410
rechn. Widerstand W'	1083	1531	2163	617	419
rechn. Widerstand W	1072	1511	2133	608	407
ff. $W_e - W$ ber. in Proc.	+ 0,3	− 0,1	− 2,5	+ 1,1	+ 0,7

Die Differenzen zwischen W_e und W ber. sind sogar kleiner
s man erwarten konnte; die grösste Differenz kommt in der
ihe *C* vor, worin thatsächlich das Beobachtungsmaterial etwas
knapp gewesen ist. Als Endresultat folgt, *dass Theorie und*
periment in Bezug auf die Uebergangsgrenze zwischen oscilla-
rischer und aperiodischer Entladung gut miteinander überein-
mmen.

(Eingegangen 29. September 1902.)

seinen Formeln berücksichtigt. Die Ableitung von Sacerdote ist thermodynamisch; der Uebersichtlichkeit halber seien hier die Gleichungen nochmals direct aus den Lamé'schen entwickelt.

Den Druck auf die Halbkugeln $p_i' - p_a'$ teilen wir in zwei Teile, von denen der eine gleich dem Druck $p_i - p_a$ auf der Cylinderwand ist, der andere gleich der Differenz, also

$$p_i' - p_a' = [p_i - p_a] + [(p_i' - p_a') - (p_i - p_a)].$$

Wir können somit zunächst die Lamé'schen Gleichungen für Cylinder bei überall gleichem Ueberdruck $p_i - p_a$ benutzen, und dann die Wirkung des überschüssiges Druckes auf die Endflächen hinzufügen.

Die Lamé'schen Gleichungen lauten für einen Cylinder:

$$\left(\frac{\Delta v}{v}\right) = \frac{3}{E}(1 - 2\sigma)\frac{r_i^2 p_i - r_a^2 p_a}{r_a^2 - r_i^2} + 2(1 + \sigma)\cdot\frac{r_a^2(p_i - p_a)}{E\cdot(r_a^2 - r_i^2)},$$

worin σ das Verhältnis von Quercontraction zu Längsdilatation ist. Da in unserem Fall $r_i^2 p_i = r_a^2 p_a$ ist, fällt das erste Glied fort:

$$\left(\frac{\Delta v}{v}\right) = \frac{2(1+\sigma)}{E}\cdot\frac{r_a^2(p_i - p_a)}{r_a^2 - r_i^2} = \left[\frac{1+\sigma}{E}\cdot\frac{r_i}{d}\left(1 + \frac{3d}{2r_i}\right)\right](p_i - p_a).$$

Ist h die elektrische Flächendichte, so ist

$$p_i = \frac{2\pi h_i^2}{\varepsilon}, \quad p_a = \frac{2\pi h_a^2}{\varepsilon}, \quad p_i - p_a = \frac{2\pi}{\varepsilon}(h_i^2 - h_a^2),$$

$$h_i = \frac{e}{2\pi r_i l}, \quad h_a = \frac{e}{2\pi r_a l} = \frac{e}{2\pi l r_i\left(1 + \frac{d}{r_i}\right)},$$

$$e = \frac{V\varepsilon l}{2\ln\frac{r_a}{r_i}} = \frac{V\varepsilon l}{2\frac{d}{r_i}\left(1 - \frac{d}{2r_i}\right)}$$

und

$$p_i - p_a = \frac{\varepsilon V^2}{4\pi d r_i}\left(1 - \frac{d}{2r_i}\right), \quad \left(\frac{\Delta v}{v}\right) = \frac{1+\sigma}{E}\frac{\varepsilon V^2}{4\pi d^2}\left(1 + \frac{d}{r_i}\right).$$

Der überschüssige Druck auf den Halbkugeln ist:

$$(p_i' - p_a') - (p_i - p_a) = \frac{\varepsilon V^2}{2\pi d r_i}\left(1 - \frac{d}{2r_i}\right) - \frac{\varepsilon V^2}{4\pi d r_i}\left(1 - \frac{d}{2r_i}\right)$$
$$= \frac{\varepsilon V^2}{4\pi d r_i}\left(1 - \frac{d}{2r_i}\right).$$

Dieser Druck verursacht eine Kraftwirkung in Richtung der Cylinderaxe gleich

$$\frac{\varepsilon V^2 r_i}{4d}\left(1 - \frac{d}{2r_i}\right).$$

graphische Platte auch dann, wenn man die Dämpfe abbläst. Ueber eine Schale, auf deren Boden H_2O_2 sich befand, wurde eine Metallplatte mit einem Ausschnitt gebracht, auf welche die photographische Platte gelegt werden konnte. Zwischen Schale und Metallplatte wurde durch ein Wassergebläse ein ziemlich kräftiger Luftstrom hindurchgeblasen. Trotzdem gab die Platte nach wenigen Minuten Exposition und nach der gewöhnlichen Entwickelung das Bild des Ausschnittes. Dass bei der angewendeten Geschwindigkeit des Luftstromes kein H_2O_2-Dampf zur Platte gelangen konnte, wurde durch zwei Controlversuche bewiesen. Füllte man in die Schale Ammoniak und brachte in den Ausschnitt der Metallplatte ein mit Salzsäure getränktes Holz, so stieg, wenn der Luftstrom ging, keine Spur von Salmiaknebel auf, während ohne Luftstrom kräftige Nebelbildung auftrat. Brachte man in die Schale Aether und in den Ausschnitt ein brennendes Streichholz, so gelang eine Entzündung nicht, wenn der Luftstrom ging.

Daraus ist zu schliessen, dass es jedenfalls nicht die Dämpfe des Wasserstoffsuperoxyds sind, welche die Platte afficiren. Auch der Sauerstoff, der aus H_2O_2 aufsteigt, ist es nicht. Dessen Wirkung sieht man, nach der Entwickelung der Platte, direct an intensiv schwarzen Punkten, welche über die ganze Platte verbreitet sind und sich von der eigentlichen Schwärzung abheben. Je frischer das angewendete H_2O_2 ist, um so reichlicher treten diese Punkte auf, welche direct dem aufsteigenden und die Platte (wohl die Gelatine) angreifenden Sauerstoff ihre Entstehung verdanken. Durch Zwischenschaltung von Gelatine oder durch den Luftstrom kann man diesen abhalten. Die eigentliche Schwärzung beruht daher entweder auf einer directen Aetherstrahlung oder auf der Emanation irgend welcher Teilchen von unbekannter Beschaffenheit, welche durch den Luftstrom hindurchgehen. Da von einer Reihe von Strahlen, den Kathodenstrahlen und Becquerelstrahlen, angenommen wird, dass sie auf abgeschleuderten Teilchen, Elektronen, beruhen, da sogar bei den letzteren wohl sicher Emanationen vorliegen, so besteht vielleicht kein principieller, sondern nur ein gradueller Unterschied zwischen diesen Strahlen und denen des Wasserstoffsuperoxyds, obwohl die Träger der letzteren Strahlung sicher nicht die negativen Elektronen sind. Uebrigens

ist die Fortpflanzung dieser Wirkung im allgemeinen insofern eine geradlinige als man von undurchdringlichen Gegenständen, die auf der Platte liegen, scharfe Bilder erhält. Wickelt man die Platte in mehrere Lagen schwarzen Papieres ein, so findet man die Falten der einzelnen Lagen auf der Platte abgebildet. Man kann daher wohl von H_2O_2-Strahlen sprechen. Eine regelmässige Reflexion der Strahlen von Metall- oder Glasspiegeln findet nicht statt.

2. Eine ganz besonders auffallende Erscheinung aber findet man bei folgendem Versuch auf den mich, in weniger einfacher Form, Hr. General von Branca, der sich viel mit den photographischen Wirkungen des Wasserstoffsuperoxyds beschäftigt hat, aufmerksam machte. Setzt man in absoluter Dunkelheit eine photographische Platte den Strahlen des H_2O_2 aus, indem man, wie gewöhnlich, die Schichtseite einige Centimeter über die Flüssigkeit bringt und legt man nun auf die Glasseite ein beliebig geformtes Metallstück, etwa ein Kupferkreuz, so findet man nach der Entwickelung der Platte eine Abbildung der Form des Metalles, obwohl dasselbe nicht in dem Weg der Strahlen war. Das Bild erscheint hell auf dunklem Grunde. Es ist schwach, aber deutlich zu sehen. Es macht den Eindruck, als ob die ganze Vorrichtung von oben mit schwachem Licht beleuchtet wäre, welches die Platte durch das Glas hindurch mehr geschwärzt hätte, aber von dem Metallkreuz abgehalten wäre. Der Versuch gelingt aber in absolutem Dunkel in verschlossenen Kästen. Die nächstliegende Vermuthung, dass sich strahlende Teilchen des H_2O_2 in dem Raum oberhalb der Platte verbreitet hätten, sodass dieser Raum zwar nicht von gewöhnlichem Licht, wohl aber von den Strahlen des H_2O_2 erfüllt wäre, die rückwärts durch die Platte hindurchwirken, diese Vermutung lässt sich sofort widerlegen. Man kann erstens die photographische Platte auf die sorgfältig abgeschliffenen Ränder eines Glases legen, welches das H_2O_2 enthält, wodurch nichts von den Teilchen sich nach aussen verbreiten kann. Die Erscheinung tritt trotzdem auf. Zweitens aber gehen die H_2O_2-Strahlen durch Glas nicht hindurch. Das dünnste Deckgläschen schneidet sie ab und das Glas der benutzten photographischen Platten ist vollständig undurchlässig für sie. Die angeführte Erscheinung mag, um

kurz von ihr sprechen zu können, als *Rückabbildung* bezeichnet werden, da sie eine Abbildung von der Rückseite her darstellt.

3. Man kann zwischen das Glas der photographischen Platte und das Metall andere Körper dazwischen schieben, ohne dass die Erscheinung aufhört. Schwarzes Einwickelpapier oder Filtrirpapier dazwischen gebracht, macht die Abbildung nur etwas schwächer, hindert sie aber nicht. Eine dünne Ebonitplatte oder eine Holzplatte dazwischen gelegt stören die Erscheinung auch nicht. Holz schwächt stärker als Ebonit, die verschiedenen Holzarten sind verschieden wirksam. Eine dünne Asbestplatte, zwischen Metall und Glas gelegt, lässt das Metall noch deutlich sich abbilden. Flüssigkeiten hindern die Rückabbildung nicht, sondern sie bringen sie zum Teil besonders deutlich zum Vorschein. Tränkt man Fliesspapier mit verschiedenen Flüssigkeiten Wasser, Alkohol, Ammoniak, Petroleum, Terpentinöl, Salzlösungen, legt sie auf das Glas der photographischen Platte und auf sie das Metallkreuz, so bildet es sich stets durch Rückstrahlung ab und zwar im allgemeinen deutlicher als auf dem blossen Glas.

4. Um die verschiedenen Flüssigkeiten in Bezug auf ihre Wirksamkeit zu vergleichen, wurden auf die Glasseite der Platte nebeneinander zwei mit den betreffenden Flüssigkeiten getränkte Filtrirpapiere gebracht und das Metallstück, etwa ein Kupferrahmen, so gelegt, dass es auf jedem zur Hälfte auflag. Das Metall bildete sich stets ab, aber im allgemeinen verschieden stark auf den beiden Hälften. Es zeigte sich dabei, dass, auch abgesehen von der Metallabbildung, die photographische Platte in den beiden Hälften merklich verschieden stark geschwärzt wurde, ebenso war die Schwärzung unter einer mit Flüssigkeit bedeckten Stelle verschieden von der an der unbedeckten, freien Glasfläche. Im allgemeinen war die bedeckte Hälfte dunkler als die freie und die Aufhellung durch das Metall gab dann stärkere Contraste. So ergab Wasser grössere Dunkelheit als das freie Glas, Salzlösungen schienen etwas grössere Dunkelheit hervorzubringen als Wasser, Petroleum und Terpentinöl weniger als Wasser, Alkohol stärkere, am dunkelsten wurde die Platte, wenn das auf der Glasseite liegende Papier mit Ammoniak getränkt war. Zugleich erschien dabei das Metall sehr hell. Dabei wurde

unter Umständen die Abbildung auf der anderen Hälfte des Glases sogar umgekehrt, sodass dort das Metall sich dunkel auf hellem Grund abbildete. In Fig. 1 ist eine Abbildung einer solchen Platte enthalten.[1]) Sie stellt ein Negativ dar. Die dunkle Hälfte der Platte bei *a* war mit Ammoniakpapier, die hellere bei *b* mit Zinksulfatpapier bedeckt. Ein Kupferrahmen *c* lag auf beiden; er erscheint weiss auf dem Ammoniakpapier, schwarz auf dem Zinksulfatpapier, während, wenn bloss Zinksulfatpapier angewendet wird, das Metall immer hell sich abbildete.

Die Flüssigkeiten, auf das Glas der Platte gebracht, erzeugen danach, nicht wie die Metalle Aufhellung, sondern im

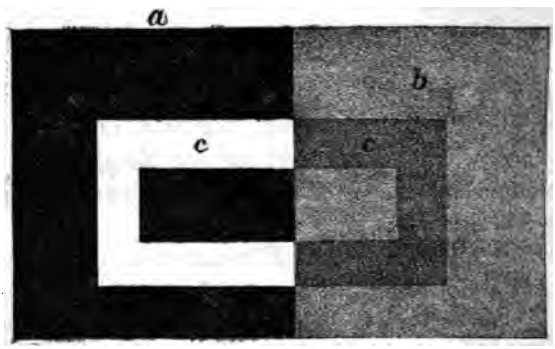


Fig. 1.

Gegenteil je nach ihrer Natur grössere oder geringere Verdunkelung. Das zeigt sich deutlich durch folgenden Versuch. Wenn man auf die *Glasseite* der Platte vor der Exposition, mit einem in Wasser oder Ammoniak getränkten Hölzchen Buchstaben aufschreibt oder Figuren aufzeichnet, so bilden sich diese nach der Entwickelung auf der Platte ab, und zwar dunkel, nicht wie Metalle hell. Man kann so Zeichnungen auf dem Glas photographisch fixiren. Durch die bekannten Strahlungsarten kann man diese Wirkung nicht hervorbringen. Die Abbildung ist übrigens keine scharfe, sondern eine diffuse.

5. Betrachtet man die Abbildung der Metalle näher, so findet man, dass das Bild nicht überall die gleiche Helligkeit hat. Es ist vielmehr in der Mitte dunkler als am Rande.

1) In den Figg. 1 u. 2 sind die Contraste bedeutend stärker ausgefallen, wie in Wirklichkeit.

Die Contraste zwischen Rand und Mitte sind unter verschiedenen Umständen verschieden. Eine sehr scharfe Contrastwirkung zeigt z. B. Fig. 2, in welcher ein Messingkegel und ein Messingparallelepiped auf Papier mit Zinkvitriol aufgesetzt waren. Man sieht vom ersten wesentlich den Umfang des Grundkreises, vom zweiten den Umriss der Grundfläche. Das Bild ist etwas grösser als das Object. In der abgebildeten Figur z. B. war der Durchmesser des Grundkreises des Kegels 2,0 cm, dagegen hat das Bild einen äusseren Durchmesser von 2,06, einen inneren von 1,5 cm. Ebenso hatte das Parallelepiped Seitenlängen von 2,30 und 1,34 cm, das Bild hat äussere Seitenlängen von 2,42 und 1,50, innere von 1,72 und 0,82 cm. Bei

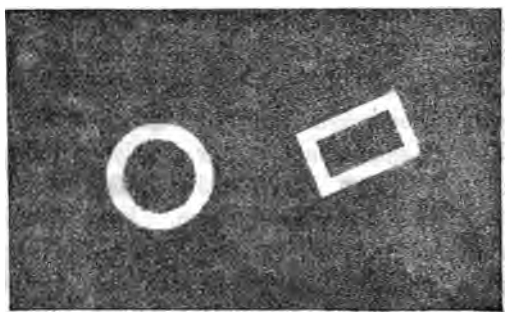


Fig. 2.

manchen Bildern sind die Contraste zwischen Mitte und Rand sehr schwach, sodass die ganze aufliegende Fläche ziemlich gleichmässig abgebildet erscheint. Auch ist die diffuse Vergrösserung, die von der Dicke der photographischen Platte abhängt, nicht immer gleich, manchmal so gering, dass das Bild in natürlicher Grösse erscheint. Uebrigens tritt die Randwirkung nicht bloss auf, wenn die Metalle auf getränktem Papier, sondern auch dann, wenn sie auf dem blossen Glas liegen. Sie tritt nicht auf in dem in Nr. 7 besprochenen Fall, welcher auch bei Fig. 1 vorlag.

6. Legt man auf die Glasseite andere als metallische Körper, so findet man im allgemeinen keine Abbildung. Es wurden Stücke aus Ebonit, Paraffin, Schwefel, Kautschuk und Kupfer aufgelegt, nur das Kupferstück bildete sich ab. Bringt man aber auf die Glasseite zuerst mit Flüssigkeiten getränktes

nicht benutzen, sondern mussten es durch ein d'Arsonalgalvanometer von nur $4{,}4 \cdot 10^{-9}$ Ampère Empfindlichkeit ersetzen. Widerstände von über 10^{13} Ohm liessen sich mithin nicht mehr bestimmen. Unmittelbar nach dem Schliessen ist der Strom sehr viel stärker, da eine grosse Elektricitätsmenge zur Rückstandsbildung im Glase verbraucht wird. Die Intensität sinkt zuerst schnell, dann immer langsamer, bis nach etwa einer Vietelstunde der constante Wert erreicht wurde. Die beiden letzten Columnen der Tab. I enthalten die in dieser Weise gemessenen Widerstände (W) und Leitungsfähigkeiten (λ). Die Temperatur war stets 0^0 C.

Die Dielektricitätsconstanten der Röhren liegen sämtlich zwischen den Werten 6,51 und 8,60. Die Kugeln zeigen höhere Werte. Die Ursache dürfte, wie auch Quincke hervorhebt, in der Ungleichmässigkeit der Wandstärke der Kugeln zu suchen sein. Falls bei einer mittleren Dicke von 1 mm die eine Halbkugel 0,5 mm, die andere 1,5 mm dick wäre, so würde sich die Dielektricitätsconstante um über 30 Proc. zu gross ergeben. Wir haben nach der Untersuchung einige Glaskugeln zerbrochen und die Wandstärke nachgemessen. Dabei ergaben sich besonders bei den vor der Lampe geblasenen dünnen Flintglaskugeln sehr erhebliche Unterschiede.

Auf die in der obigen Art gemessene Dielektricitätsconstante ist daher bei Kugeln nicht viel Wert zu legen, und wir werden der Wahrheit näher kommen, wenn wir statt deren den bei Röhren aus gleichem Glase gefundenen Wert von ε bei den Kugeln ebenfalls benutzen. Also für Nr. 2 Th. K. $\varepsilon = 8{,}60$ etc.

Bei den Röhren ist die Ungleichmässigkeit der Wandstärke viel geringer. Immerhin ist es möglich, dass die Dielektricitätsconstante durchweg um einige Procent zu gross ausgefallen ist. Der Wert des aus der Elektrostriction berechneten Elasticitätsmoduls wurde, da ε im Nenner steht, dadurch etwas zu klein. Bei Besprechung der Resultate kommen wir nochmals hierauf zurück.

Der absolute Wert der Dielektricitätsconstante ist am grössten bei den gut leitenden Glassorten und auch die Zunahme der Dielektricitätsconstante mit der Ladungsdauer ist um so stärker, je besser das Glas leitet. Für beides ist die Ursache in der Rückstandsbildung zu suchen.

und auf diese ein Kupferkreuz und ein Bleikreuz gelegt. Die Kreuze bildeten sich in normaler Weise ab, ohne dass das Papier blau gefärbt wurde. Wenn umgekehrt ein solches mit Eisenvitriol getränktes Jodpapier der directen Einwirkung des H_2O_2 ausgesetzt wurde, so färbte es sich infolge des vorhandenen Ozons blau, aber eine Einwirkung der Metalle oder aller sonstigen Dinge, welche das photographische Bild beeinflussen, war nicht vorhanden. Ebenso wenig gelang es auf photographischen Platten die durch gewöhnliches Licht entstandenen reducirenden Wirkungen zurückzuführen. Es wurde eine photographische Platte I wie gewöhnlich mit der Schichtseite dem Wasserstoffsuperoxyd ausgesetzt und auf diese eine photographische Platte II gelegt und auf diese erst die Metalle. Die Platte II lag mit der Schicht oder mit Glas auf der Platte I. Sie war vorher belichtet oder wurde während des Versuches belichtet, wobei die directe Abbildung der Metalle durch eine dazwischen gelegte Ebonitplatte verhindert wurde. In keinem Fall zeigte sich auf Platte II eine Abbildung, wohl aber wirkten die Metalle durch die Platte II hindurch auf Platte I und brachten dort schwache aber deutliche Aufhellungen hervor. Falls dagegen die beiden Platten durch eine Luftschicht von 5—2 mm getrennt waren, wurde keine Wirkung auf Platte I beobachtet.

9. Fluorescenzwirkungen oder Phosphorescenzwirkungen konnten nicht bemerkt werden. Weder wenn ein Fluorescenzschirm direct den H_2O_2-Strahlen ausgesetzt wurde, noch wenn Metalle auf seine Rückseite gelegt wurden, war eine Fluorescenzwirkung zu erkennen. Auch eine Auslöschung von Phosphorescenzwirkungen liess sich nicht constatiren. Positiv oder negativ geladene Körper, dem Einfluss der H_2O_2-Strahlen direct oder durch die photographische Platte hindurch ausgesetzt, wurden nicht entladen. Auch eine etwaige Ladung konnte mit einem empfindlichen Elektrometer nicht constatirt werden.

10. Es bleibt nur noch die Wärme als bekannte Ursache der Erscheinung übrig. In der That hat die Temperatur einen sehr erheblichen Einfluss auf die Vorgänge. Bringt man ein etwa sternförmiges Metallgefäss mit Wasser, das etwa 10^0 wärmer ist als die Zimmertemperatur, auf das Glas der Platte, so ist die Abbildung im Charakter noch dieselbe

eines Luftcondensators verglichen. Der *Luftcondensator* bestand aus zwei concentrischen Cylindern aus Zinkblech von 99,8 cm Länge. Der innere Radius des äusseren Cylinders r_a betrug 31,77 cm, der äussere Radius des inneren Cylinders r_i 30,12 cm. Hiernach wird die Capacität

$$C_1 = \frac{l}{2 \ln \frac{r_a}{r_i}} = 936 \text{ cm}.$$

Die Capacität der Zuleitungen wurde auf etwa 15 cm geschätzt, sodass die *Rechnung* für die Capacität des Luftcondensators $C_1 = 951$ cm ergiebt.

Die *Messung* von C_1 erfolgte in der Weise, dass der Condensator auf ein bekanntes Potential geladen, und dann durch ein Galvanometer mit bekanntem ballistischen Reductionsfactor entladen wurde. Das Potential wurde mit einem Siemens'schen Torsionsgalvanometer gemessen. Die Bestimmung des Reductionsfactors geschah einmal, indem ein Elliot'scher Glimmercondensator von 0,05 Mikrof. Capacität mit einem Clark geladen und durch das Galvanometer entladen wurde, das andere Mal unter Benutzung einer Hülfsspule nach der Thomson'schen Methode. Wir erhielten als Reductionsfactor $4{,}77 \cdot 10^{-11}$ bez. $4{,}74 \cdot 10^{-11}$, im Mittel also $4{,}755 \cdot 10^{-11}$ und als Capacität des Luftcondensators 1004. Am Schluss der Versuche wurde die Messung wiederholt und ergab nach neuer Aichung des Galvanometers 1003.

Die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung von über 5 Proc. erklärt sich daraus, dass die Wirkung der Enden des cylindrischen Condensators bei der Rechnung nicht berücksichtigt ist. [1])

---

1) Eine Formel dafür scheint bisher nicht abgeleitet zu sein. Für die Grössenordnung kann man aus der Kirchhoff'schen Formel für die Capacität eines Kohlrausch'schen Plattencondensators einen Anhalt finden. Ohne Berücksichtigung der Wirkung des Randes ist der Ausdruck für die Capacität $R^2/4a$, worin R den Radius der Platten bedeutet und a ihren Abstand. Der Kirchhoff'sche Ausdruck lautet

$$\frac{R^2}{4a}\left\{1 + \frac{a}{\pi R}\left(\ln \frac{16 \pi R}{a} + 1\right)\right\}$$

und die Correction für $R = 10$ cm, $a = 0{,}25$ cm beträgt 6 Proc.

hervorbringen. Um einigermaassen einen Anhalt zu haben, um welche Temperaturunterschiede es sich hier handeln könnte, wurde versucht, durch ein Thermoelement eine Messung auszuführen. Ein Neusilber-Eisenelement aus federnden Drähten wurde so angebracht, dass die eine Lötstelle auf der Glasseite, die andere auf der Schichtseite fest anlag. Die letztere war absichtlich nicht direct unterhalb der ersteren, sondern einige Centimeter seitlich von ihr angebracht. Auf das Glas und die dort befindliche Lötstelle wurde ein mit Wasser getränktes Fliesspapier gelegt, wodurch das Galvanometer einen bestimmten Ausschlag gab. Die ganze Vorrichtung wurde nun den H_2O_2-Strahlen ausgesetzt und ein Kupferstück mit der Hand rasch auf das Filtrirpapier über die Stelle gelegt, an welcher auf der Schichtseite die zweite Lötstelle sich befand. Es sollte die durch das aufgelegte Kupferstück erzeugte Aenderung der Temperatur durch das nasse Papier, Glas und Schicht hindurch beobachtet werden. Im Laufe von 5 Min. — so lange wurde die Exposition vorgenommen —, änderte sich der Stand des Galvanometers nicht um $^1/_5$ Scalenteil. Bei der Empfindlichkeit des Galvanometers entsprach dies $^1/_{80}{}^0$. Nach der Exposition und Entwickelung der Platte war eine deutliche Abbildung des Kupferstückes sichtbar. Eine erheblich grössere Empfindlichkeit des Galvanometers anzuwenden ging deshalb nicht an, weil dann auch ohne solche absichtliche Einwirkungen eine Constanz der Temperaturen bei der Versuchsanordnung überhaupt nicht zu erzielen war. Auch in dem angegebenen Maasse gelingt dies nicht immer, da Temperaturänderungen von $^1/_{80}{}^0$ oft durch zufällige, nicht genau erkennbare Ursachen auftreten können. Der Versuch besagt also, dass, obwohl eine Temperaturverschiedenheit in dem angegebenen Betrage nicht nachgewiesen werden konnte, die fragliche Erscheinung trotzdem auftrat. Die auf diese Weise erlangten Photographien sind also directe *Thermophotographien*, da sie nicht bloss die Form, sondern auch die Temperaturverhältnisse der abgebildeten Körper angeben.. Wie weit sich diese Eigenschaft wissenschaftlich verwerten lässt, unterliegt noch dem Versuch.

11. Nachdem die Vorgänge soweit geklärt waren und der wesentliche Einfluss der Temperatur constatirt war, konnte

die Capacität des Luftcondensators und des Elektrometers zusammen $(C_1 + c)$ 1064 betrug. Zunächst wurde die *Ladungs*methode angewandt: es wurde der Nullpunkt des Elektrometers ψ_0 beobachtet. Darauf wurden Luftcondensator und Elektrometer durch Verbindung mit einer Batterie von 9 Accumulatoren geladen (ψ_2). Schliesslich wurden Luftcondensator und Elektrometer von der Batterie getrennt und eine gewisse Zeit t_1 — Ladungszeit — mit dem Glascondensator verbunden; Ausschlag des Elektrometers ψ_1. Die Capacität C des Glascondensators ergiebt sich dabei zu:

$$C = (C_1 + c) \cdot \frac{\psi_2 - \psi_1}{\psi_1 - \psi_0}.$$

Beispiel einer Versuchsreihe. Ladungszeit $t_1 = 1''$.

\+ Pol der Batterie an Erde.

$$\psi_0 = 265{,}0, \quad \psi_2 = 457{,}0, \quad \psi_1 = 327{,}8, \quad \psi_0 = 264{,}8, \quad \psi_2 = 457{,}0,$$
$$\psi_1 = 327{,}8, \quad \psi_0 = 264{,}7.$$

$$\text{Hieraus } \frac{\psi_2 - \psi_1}{\psi_1 - \psi_0} = \frac{129{,}2}{63{,}0}, \quad C = 1064 \cdot \frac{129{,}2}{63{,}0} = 2183.$$

\— Pol der Batterie an Erde.

$$C = 1064 \cdot \frac{132{,}7}{63{,}7} = 2217$$

$t_1 = 2''$ + Pol an Erde $C = 1064 \cdot \frac{133{,}0}{62{,}9} = 2250$,

$t_1 = 2''$ — Pol an Erde $C = 1064 \cdot \frac{130{,}6}{61{,}8} = 2249$,

$t_1 = 10''$ + Pol an Erde $C = 1064 \cdot \frac{140}{56{,}5} = 2636$,

$t_1 = \frac{1}{10}''$ + Pol an Erde $C = 1064 \cdot \frac{128}{67{,}7} = 2012$.

Leitungs- und Rückstandsbildung vermehren die scheinbare Capacität bei längerer Ladungsdauer. Bei $t_1 = 10''$ ist die Wirkung der Leitung schon sehr erheblich, während sie bei $t_1 = 1''$ und wohl auch bei $t_1 = 2''$ noch nicht merklich auftreten kann, da der Strom sich bei der Höhe des Widerstandes nur allmählich ausbildet. Bei sehr kurzer Ladungszeit $t_1 = \frac{1}{10}''$ fehlt der Rückstand beinahe ganz, sodass die Capacität sehr viel niedriger ausfällt.

8. *Die Schwingungsdauer und Dämpfung asymmetrischer Schwingungen; von F. A. Schulze.*

Die Eigenschaften der asymmetrischen Schwingungen, welche entstehen, wenn die Kraft bez. das Drehungsmoment, welche das aus der Ruhelage abgelenkte System in diese zurückzuführen bestrebt ist, für entgegengesetzt gleiche Ablenkungen nicht denselben absoluten Wert hat, sind kürzlich von Franz Richarz und Paul Schulze[1]) untersucht worden. Sie haben hauptsächlich für mehrere Fälle asymmetrischer Schwingungen die Abhängigkeit der Asymmetrie der Schwingungen von den übrigen bestimmenden physikalischen Grössen, sowie den allgemeinen Zusammenhang zwischen der Asymmetrie der Schwingungen und der Asymmetrie der Ablenkungen entwickelt und durch Versuche numerisch bestätigt.

Paul Schulze[2]) hat sodann an dem speciellen Beispiel des Unifilarmagnetometers gezeigt, wie sehr man unter Umständen in praktisch wichtigen Fällen auf diese Asymmetrien Rücksicht nehmen muss.

Bei dieser Wichtigkeit der asymmetrischen Schwingungen und der Häufigkeit ihres Vorkommens dürfte es gelegentlich von Nutzen sein, Ausdrücke für die Schwingungsdauer und Dämpfung asymmetrischer Schwingungen, wenigstens für kleine Amplituden, zu besitzen, die im Folgenden gegeben werden sollen.

1. Die Schwingungsdauer asymmetrischer Schwingungen.

Wie Franz Richarz u. Paul Schulze[3]) gezeigt haben, ist die Differentialgleichung der asymmetrischen Schwingungen für kleine Amplituden von der Form

$$K \frac{d^2 \alpha}{d t^2} = - \alpha f'(0) - \frac{\alpha^2}{2} f''(0),$$

1) F. Richarz u. P. Schulze, Ann. d. Phys. 8. p. 348. 1902; die ausführlichen Rechnungen vergleiche in der Inaug.-Diss. von P. Schulze, Greifswald 1901.

2) P. Schulze, Ann. d. Phys. 8. p. 714. 1902.

3) F. Richarz u. P. Schulze, l. c. p. 362.

wo α die Ablenkung aus der Ruhelage, K das Trägheitsmoment ist; f ist eine Function von α, die noch die der jeweiligen Aufgabe eigenen Parameter enthält; sie zeigen ferner, dass, wenn $\alpha = +\vartheta$ der eine Umkehrpunkt ist, der andere

$$\alpha = -\vartheta - \frac{f''(0)}{3f'(0)} \text{ ist.}$$

Zur Abkürzung sei

$$\frac{f'(0)}{K} = c_1, \quad \frac{f''(0)}{2K} = c_2$$

gesetzt; die beiden Umkehrpunkte sind dann

$$\alpha = +\vartheta \quad \text{und} \quad \alpha = -\vartheta - \tfrac{2}{3}\frac{c_2}{c_1}\vartheta^2.$$

Die Integration der Bewegungsgleichung liefert:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 = (\vartheta^2 - \alpha^2)c_1 + \tfrac{2}{3}c_2(\vartheta^3 - \alpha^3).$$

Die Dauer der Schwingung von einem zum anderen Umkehrpunkt wird also:

$$T = \int_{-\vartheta - {}^1/_3\frac{c_2}{c_1}\vartheta^2}^{\vartheta} \frac{d\alpha}{\sqrt{c_1(\vartheta^2 - \alpha^2) + \frac{2}{3}c_2(\vartheta^3 - \alpha^3)}},$$

also ein elliptisches Integral erster Gattung.

Auf die Normalform wird dieser Ausdruck gebracht durch die Substitution:

$$\frac{dx}{\sqrt{A(x-\alpha_1)(x-\alpha_2)(x-\alpha_3)}} = +\frac{2\sqrt{k}}{\sqrt{A(\alpha_1-\alpha_3)}} \frac{dz}{\sqrt{(1-z^2)(1-k^2z^2)}},$$

$$\frac{1-k}{1+k} = +\sqrt{\frac{\alpha_1-\alpha_2}{\alpha_2-\alpha_3}}, \quad \frac{x-\alpha_1}{x-\alpha_2} = -\sqrt{\frac{\alpha_1-\alpha_3}{\alpha_2-\alpha_3}} \cdot \frac{1-z}{1+z}.$$

Hierbei sind α_1, α_2, α_3 die Wurzeln der Gleichung

$$c_1(\vartheta^2 - \alpha^2) + \tfrac{2}{3}c_2(\vartheta^3 - \alpha^3) = 0.$$

Diese sind annähernd:

$$\alpha_1 = +\vartheta,$$

$$\alpha_2 = -\vartheta - \tfrac{2}{3}\frac{c_2}{c_1}\vartheta^2,$$

$$\alpha_3 = -\tfrac{3}{2}\frac{c_1}{c_2} + \tfrac{2}{3}\frac{c_2}{c_1}\vartheta^2,$$

ferner ist $A = -\frac{3}{8} c_2$, mithin

$$T = +\frac{2\sqrt{k}}{\sqrt{-\frac{3}{8} c_2 (\alpha_1 - \alpha_3)}} \int_{-1}^{+1} \frac{dx}{\sqrt{(1-x^2)(1-k^2x^2)}}$$

$$= \frac{2\sqrt{k}}{\sqrt{-\frac{3}{8} c_2 (\alpha_1 - \alpha_3)}} \pi \left\{1 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 k^2 + \left(\frac{1.3}{2.4}\right)^2 k^4 + \ldots\right\}.$$

Est ist nun

$$k = \frac{1 - \sqrt{\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_3 - \alpha_2}}}{1 + \sqrt{\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_3 - \alpha_2}}} = \frac{\alpha_3 - \alpha_1}{\alpha_3 - \alpha_2 + \alpha_1 - \alpha_2 + 2\sqrt{\alpha_3 \alpha_1 - \alpha_3 \alpha_1 - \alpha_2 \alpha_3 + \alpha_2^2}}.$$

Durch Einsetzen der Werte von α_1, α_2, α_3 wird der Nenner, indem man wieder nur Glieder von der Grössenordnung ϑ^2 berücksichtigt:

$$-2\frac{c_3}{c_1}\vartheta^2 + 3\frac{c_1}{c_2} + 2\sqrt{\left(\frac{3}{2}\frac{c_1}{c_2}\right)^2 - 4\vartheta^2}.$$

Demnach wird:

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{3}{8} c_2 \left\{3\frac{c_1}{c_2} - 2\frac{c_3}{c_1}\vartheta^2 + 2\sqrt{\left(\frac{3}{2}\frac{c_1}{c_2}\right)^2 - 4\vartheta^2}\right\}}} \left(1 + \frac{k^2}{4} + \ldots\right).$$

Hieraus folgt nach einigen Umformungen unter Benutzung bekannter Annäherungsformeln für $\sqrt{1+\delta}$ und $1/\sqrt{1+\delta}$, wo δ klein gegen 1,

$$T = \frac{\pi}{\sqrt{c_1}} \left\{1 + \frac{7}{16}\left(\frac{c_3}{c_1}\right)^2 \vartheta^2\right\} \left(1 + \frac{k^2}{4}\right),$$

nun ist

$$k = \frac{-2\vartheta - \frac{1}{3}\frac{c_3}{c_1}\vartheta^2}{-2\frac{c_3}{c_1}\vartheta^2 + 3\frac{c_1}{c_2} + 2\sqrt{\left(\frac{3}{2}\frac{c_1}{c_2}\right)^2 - 4\vartheta^2}},$$

also annähernd

$$k = -\frac{2\vartheta}{3\frac{c_1}{c_2} + 3\frac{c_1}{c_2}} = -\frac{1}{3}\frac{c_3}{c_1}\vartheta, \quad k^2 = \frac{1}{9}\left(\frac{c_3}{c_1}\right)^2 \vartheta^2,$$

mithin

$$T = \frac{\pi}{\sqrt{c_1}} \left\{1 + \frac{7}{16}\left(\frac{c_3}{c_1}\right)^2 \vartheta^2\right\} \left\{1 + \frac{1}{36}\left(\frac{c_3}{c_1}\right)^2 \vartheta^2\right\},$$

oder schliesslich:

$$T = \frac{\pi}{\sqrt{c_1}} \left\{1 + \frac{5}{16}\left(\frac{c_3}{c_1}\right)^2 \vartheta^2\right\}.$$

Wie es sein muss, geht der Ausdruck für $c_2 = 0$ in den bekannten Ausdruck für die Dauer der gewöhnlichen „elastischen" Schwingungen über.

Beim gewöhnlichen Pendel gilt, falls man noch α^3 berücksichtigt, die Gleichung

$$T = \frac{\pi}{\sqrt{c_1}} \{1 + \tfrac{1}{16} \vartheta^2\};$$

sobald also c_2 / c_1 nur etwa den Wert 0,4 übersteigt, ist die asymmetrische Schwingung schon bedeutend *weniger isochron*, als die symmetrische Pendelschwingung; mit Zunahme von c_2 / c_1 nimmt die Abweichung vom Isochronismus sehr schnell zu.

Es hätte keine principielle Schwierigkeit, die Schwingungsdauer der asymmetrischen Schwingungen zu berechnen unter Berücksichtigung der Glieder mit α^3, also allgemein eine Schwingung, die nach der Gleichung

$$\frac{d^2 \alpha}{d t^2} = - c_1 \alpha - c_2 \alpha^2 - c_3 \alpha^3$$

vor sich geht. Die Schwingungsdauer würde sich dann wieder als ein elliptisches Integral erster Gattung darstellen; die Umkehrpunkte müssten in analoger Weise berechnet werden wie in dem vorigen Fall; wobei aber nun eine cubische Gleichung aufzulösen wäre. Im ganzen würde die Rechnung erheblich complicirter werden, ohne die Einsicht in die Sache wesentlich zu erhöhen. Falls, wie in den meisten vorkommenden Fällen, c_3 dasselbe Vorzeichen hat wie c_1, so würde in dem Ausdruck für T sich der Factor von ϑ^2 noch grösser, die Isochronie also sich noch geringer ergeben.

Für ganz kleine Elongationen wird also $T = \pi / \sqrt{c_1}$ und es hängt also die Aenderung der Schwingungsdauer gegen die normale symmetrische ab von der Art, mit der sich c_1 mit der die Asymmetrie bedingenden Ursache ändert, über die sich natürlich allgemein nichts aussagen lässt. In den beiden von F. Richarz und Paul Schulze näher betrachteten Fällen asymmetrischer Schwingungen wird, wie man leicht sieht, mit zunehmender Asymmetrie c_1 kleiner, also die Schwingungsdauer grösser.

Die abgeleitete Formel für die Schwingungsdauer wurde an den Schwingungen eines durch Torsion aus dem Meridian abgelenkten unifilar aufgehängten Magneten geprüft. Die Bezeichnungen sind dieselben wie die von F. Richarz und Paul Schulze benutzten. Der Magnet bilde also mit dem Meridian den Winkel γ, wenn der Torsionskopf um den Winkel ω gedreht ist; ϑ sei die maximale Elongation nach der tordirten Seite hin, T die Schwingungsdauer in Secunden. Bezüglich der Versuche selbst sei nur bemerkt, dass hierzu eine Coulomb'sche Drehwaage mit cylindrischem Glasgehäuse benutzt wurde, an der sich eine Gradteilung befand, vor welcher das Magnetende vorbeistrich, sodass die Drehungswinkel bequem abgelesen werden konnten. Die Schwingungsdauern selbst wurden mit einer $^1/_5$ Sec. angebenden Arretiruhr gemessen. Die allgemeine Bewegungsgleichung ist hier [1])

$$K\frac{d^2\alpha}{dt^2} = -D\sin(\gamma+\alpha) + D\frac{\omega-(\gamma+\alpha)}{\omega-\gamma}\sin\gamma.$$

Für Schwingungen, bei denen nur die quadratischen Glieder zu berücksichtigen sind, wird hieraus:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = -\frac{D}{K}\left\{\cos\gamma+\frac{\sin\gamma}{\omega-\gamma}\right\}\alpha + \frac{D}{2K}\alpha^2\sin\gamma.$$

K ist das Trägheitsmoment des Magneten, D durch das vom Erdmagnetismus auf ihn ausgeübte Drehungsmoment gegeben. Es ist also

$$c_1 = \frac{D}{K}\left\{\cos\gamma+\frac{\sin\gamma}{\omega-\gamma}\right\},$$

$$c_2 = -\frac{D}{2K}\sin\gamma.$$

Ohne D und K zu messen, lässt sich die Formel für T so prüfen, dass man die beobachteten Quotienten der Schwingungsdauer für die betreffende asymmetrische und die symmetrische bei $\gamma = 0$ stattfindende Schwingung mit den berechneten vergleicht, worauf es ja auch nur ankommt. ϑ, ω und γ sind in Graden angegeben.

---

1) F. Richarz u. P. Schulze, l. c. p. 350.

Unter $T_{ber.}$ sind für $\vartheta = 0$ die aus dem Wert von c_1 sich berechnenden Werte

$$T_{ber.} = T_{\vartheta=0,\gamma=0} \cdot \sqrt{\frac{c_{1\gamma=0}}{c_{1\gamma}}}$$

angegeben; für $\vartheta > 0$ jedoch ist dann der für $\vartheta = 0$ beobachtete Wert zu Grunde gelegt,

$$T_{\vartheta_{ber.}} = T_{\vartheta=0_{beob.}} \times \left\{1 + \left[\tfrac{5}{12}\left(\frac{c_2}{c_1}\right)^2 + \tfrac{1}{16}\right]\vartheta^2\right\},$$

da es sich ja hierbei nur um den Einfluss von ϑ handelt. Es ist hierbei noch additiv zu ϑ^2 der für die gewöhnlichen symmetrischen Pendelschwingungen unter Berücksichtigung von α^3 hinzutretende Factor $\frac{1}{16}$ hinzugefügt, um diesen Einfluss mit einzuführen. Uebrigens ist $\frac{1}{16}$ bei den Versuchen nur bis etwa $\gamma = 30^0$ noch von gleicher Grössenordnung wie $\frac{5}{12}(c_2/c_1)^2$; für grössere Winkel tritt $\frac{1}{16}$ ganz zurück hinter $\frac{5}{12}(c_2/c_1)^2$. Unter $T_{beob.}$ sind für $\vartheta = 0$ diejenigen Werte angegeben, der sich T nach der graphischen Extrapolation mit abnehmendem ϑ asymptotisch nähert.

Die mitgeteilten Versuche sind beliebig aus dem Versuchsmaterial herausgegriffen.

1. $\omega = 0^0$, $\gamma = 0^0$.

ϑ	$T_{beob.}$	$T_{ber.}$
0^0	11,84	—
6	11,84	—
12	11,88	11,87
18	11,91	11,92

2. $\omega = 360^0$, $\gamma = 34{,}4^0$.

ϑ	$T_{beob.}$	$T_{ber.}$
0^0	12,94	12,92
6	12,95	12,95
12	12,96	12,98
18	12,99	13,02

3. $\omega = 540^0$, $\gamma = 57{,}3^0$.

ϑ	$T_{beob.}$	$T_{ber.}$
0^0	15,48	15,50
6	15,52	15,52
12	15,64	15,63
18	15,80	15,85

4. $\omega = 620^0$, $\gamma = 70{,}3^0$.

ϑ	$T_{beob.}$	$T_{ber.}$
0^0	18,70	18,80
6	18,78	18,80
12	19,20	19,10
18	19,68	19,80

5. $\omega = 650°$, $\gamma = 78{,}05°$.

ϑ	$T_{beob.}$	$T_{ber.}$
0°	22,28	22,49
6	22,53	22,53
12	23,50	23,28
18	24,20	24,26

6. $\omega = 660°$, $\gamma = 82{,}8°$.

ϑ	$T_{beob.}$	$T_{ber.}$
0°	25,84	26,30
6	26,40	26,30
12	28,30	28,08

7. $\omega = 670°$, $\gamma = 87{,}0°$.

ϑ	$T_{beob.}$	$T_{ber.}$
0°	32,00	32,04
—	—	—
—	—	—

Wie man sieht, wird die abgeleitete Formel gut bestätigt; es ist deutlich zu sehen, wie mit wachsender Asymmetrie mit steigenden Werten von γ die Schwingungen immer weniger isochron sind.

2. Verteilung der Schwingungsdauer auf die Elongationen rechts und links von der Nullage.

Es möge noch auf eine eigentümliche Eigenschaft der asymmetrischen Schwingungen hingewiesen werden, die sich ergiebt, wenn man berechnet, wie sich die Schwingungsdauer von der einen Elongation zur anderen verteilt auf die Strecken rechts und links von der Ruhelage.

Für die Ruhelage $x = 0$ wird

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = -\sqrt{\frac{\alpha_1 - \alpha_3}{\alpha_2 - \alpha_3}} \cdot \frac{1 - z_0}{1 + z_0}; \quad \text{also} \quad z_0 = \frac{\sqrt{\frac{\alpha_1 - \alpha_3}{\alpha_2 - \alpha_3}} + \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}{\sqrt{\frac{\alpha_1 - \alpha_3}{\alpha_2 - \alpha_3}} - \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}.$$

Nun ist

$$\sqrt{\frac{\alpha_1 - \alpha_3}{\alpha_2 - \alpha_3}} = \sqrt{\frac{\vartheta + \frac{1}{2}\frac{c_1}{c_2} - \frac{1}{8}\frac{c_2}{c_1}\vartheta^2}{-\vartheta + \frac{1}{2}\frac{c_1}{c_2} - \frac{1}{8}\frac{c_2}{c_1}\vartheta^2 - \frac{1}{8}\frac{c_2}{c_1}\vartheta^2}}$$

$$= \sqrt{\frac{\frac{1}{2}\frac{c_1}{c_2}\left(1 + \frac{1}{4}\frac{c_2}{c_1}\vartheta - \frac{1}{8}\left(\frac{c_2}{c_1}\right)\vartheta^2\right.}{\frac{1}{2}\frac{c_1}{c_2}\left(1 - \frac{1}{4}\frac{c_2}{c_1}\vartheta - \frac{1}{8}\left(\frac{c_2}{c_1}\right)^2\vartheta^2\right.}}.$$

Daraus bei Anwendung bekannter Näherungsformeln:

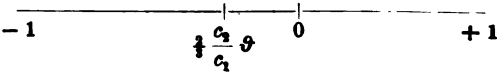
$$\sqrt{\frac{\alpha_1 - \alpha_3}{\alpha_2 - \alpha_3}} = 1 + \tfrac{2}{3}\frac{c_2}{c_1}\vartheta,$$

ferner ist

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\vartheta}{-\vartheta - \frac{1}{3}\frac{c_2}{c_1}\vartheta^2} = -\left(1 - \tfrac{2}{3}\frac{c_2}{c_1}\vartheta\right),$$

daraus wieder in erster Annäherung:

$$z_0 = \tfrac{2}{3}\frac{c_2}{c_1}\vartheta.$$



Die Viertelschwingungsdauern zu beiden Seiten dieser Ruhelage werden also ungleich; denn es ist

$$\int_0^{\frac{2}{3}\frac{c_2}{c_1}\vartheta} \frac{dz}{\sqrt{(1-z^2)(1-k^2z^2)}}$$

annähernd gleich

$$\int_0^{\frac{2}{3}\frac{c_2}{c_1}\vartheta} dz\left(1+\frac{z^2}{2}\right)\left(1+\frac{k^2z^2}{2}\right) = \int_0^{\frac{2}{3}\frac{c_2}{c_1}\vartheta} dz\left(1+\frac{k^2+1}{2}z^2\right),$$

also annähernd gleich $\frac{2}{3}c_2/c_1\,\vartheta$.

Die beiden Schwingungsdauern rechts und links von der Ruhelage, die mit T_r und T_l bezeichnet werden mögen, sind demnach annähernd

$$T_l = \frac{1}{\sqrt{c_1}}\left\{1 + \tfrac{5}{12}\left(\frac{c_2}{c_1}\right)^2\vartheta^2\right\}\left(\frac{\pi}{2} - \tfrac{2}{3}\frac{c_2}{c_1}\vartheta\right),$$

$$T_r = \frac{1}{\sqrt{c_1}}\left\{1 + \tfrac{5}{12}\left(\frac{c_2}{c_1}\right)^2\vartheta^2\right\}\left(\frac{\pi}{2} + \tfrac{2}{3}\frac{c_2}{c_1}\vartheta\right).$$

Im vorliegenden Beispiel, wo c_2/c_1 negativ ist, ist also stets $T_l > T_r$, und zwar ist

$$T_l - T_r = -\tfrac{4}{3}\frac{c_2}{c_1}\vartheta\,\frac{1 + \frac{5}{12}\left(\frac{c_2}{c_1}\right)^2\vartheta^2}{\sqrt{c_1}},$$

oder

$$T_l - T_r = -\frac{4}{3\pi}\frac{c_2}{c_1}\vartheta\,.\,T; \quad \frac{T_l - T_r}{T} = -\frac{4}{3\pi}\frac{c_2}{c_1}\vartheta.$$

Aus den Ausdrücken für T_l und T_r folgt nun ferner die igentümliche Thatsache, dass zwar T_l mit abnehmender Elonation, wie zu erwarten, abnimmt, nicht aber T_r; T_r *wächst ielmehr mit abnehmender Elongation;* für $\vartheta = 0$ nähern sich chliesslich T_l und T_r asymptotisch dem gleichen Wert.

Da $T_l - T_r$ von der Grössenordnung von ϑ ist, so sind ie Unterschiede zwischen T_l und T_r recht beträchtlich.

Die gezogenen Folgerungen wurden durch die Versuche ut bestätigt, wie folgende Tabellen zeigen.

1. $\gamma = 33{,}3°$.

ϑ	T_l	T_r	$\frac{T_l - T_r}{T}$ beob.	$\frac{T_l - T_r}{T}$ ber.
18°	6,8	6,4	0,033	0,042

Hier waren die Zeiten zu kurz und einander zu nahe gleich, um it der Arretiruhr genügend genau gemessen werden zu können.

2. $\gamma = 50{,}1°$.

ϑ	T_l	T_r	$\frac{T_l - T_r}{T}$ beob.	$\frac{T_l - T_r}{T}$ ber.
6°	7,5	7,2	0,020	0,022
12	7,8	7,0	0,053	0,044
19	8,0	6,8	0,081	0,071

3. $\gamma = 70{,}3°$.

ϑ	T_l	T_r	$\frac{T_l - T_r}{T}$ beob.	$\frac{T_l - T_r}{T}$ ber.
6°	9,8	9,0	0,042	0,045
12	10,3	8,8	0,08	0,09
18	11,4	8,4	0,15	0,15

4. $\gamma = 78{,}25°$.

ϑ	T_l	T_r	$\frac{T_l - T_r}{T}$ beob.	$\frac{T_l - T_r}{T}$ ber.
6°	12,2	10,6	0,074	0,068
12	13,0	10,0	0,131	0,136
18	14,6	9,6	0,212	0,227

Man erkennt deutlich wie T_l mit ϑ zunimmt, T_r dagegen mit wachsendem ϑ abnimmt. Da die Rechnung nur angenähert, und die Zeitmessungen nur auf $^1/_5$ Sec. genau sind, so dürfte die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung befriedigend sein.

Im allgemeinen ist also bei sehr geringer Asymmetrie auch die Abweichung der Schwingungsdauer von derjenigen bei symmetrischer Anordnung ebenfalls nur gering. Immerhin wird auch bei geringer Asymmetrie auf die durch sie bedingte Aenderung der Schwingungsdauer Rücksicht zu nehmen sein, wo es sich um genaue Messungen handelt, z. B. bei Bestimmung von Trägheitsmomenten, bei der Gauss'schen Bestimmung der Horizontalcomponente des Erdmagnetismus und dergleichen Namentlich dürfte hier auf etwaige elastische Nachwirkung zu achten sein, die leicht Asymmetrie in die Schwingungen hineinbringen kann. Auch bei Messungen von Schwingungsdauern zur Bestimmung der Erdschwere mit dem Pendel könnte sich die Schwingungsdauer merkbar ändern, wenn etwa seitlich in der Erde grosse Metallmassen liegen.

8. Dämpfung der asymmetrischen Schwingungen.

Zum Schluss sei noch ein Ausdruck für die Elongationen asymmetrischer Schwingungen unter Berücksichtigung der Dämpfung gegeben. Bei Einführung einer der Geschwindigkeit proportionalen Dämpfungskraft bekommt die Differentialgleichung der Schwingung die Form:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = -c_1\alpha - c_2\alpha^2 - 2b\frac{d\alpha}{dt}.$$

Multiplicirt man beiderseits mit $d\alpha/dt$ und integrirt zwischen den Grenzen t_0 und t_1, so kommt:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{t_1}^2 - \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{t_0}^2 = -c_1\alpha_{t_1}^2 - \tfrac{2}{3}c_2\alpha_{t_0}^3 + c_1\alpha_{t_0}^2 + \tfrac{2}{3}c_2\alpha_{t_0}^3 - 4b\int_{t_0}^{t_1}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 dt.$$

t_0 und t_1 seien nun die Zeiten zweier aufeinander folgender Umkehrpunkte, die bei den Werten $\alpha = +\vartheta$ und $\alpha = \vartheta'$ liegen mögen. Die linke Seite wird dann Null. Die Berechnung des Integrales der rechten Seite, die streng durchzuführen sehr schwierig sein würde, wollen wir unter der Annahme führen, dass die Schwingung symmetrisch und ungedämpft sei. Diese

nnahme wird, wenn die Reibung und Asymmetrie nicht sehr ross ist, den Wert des Integrales nicht erheblich gegen den ahren ändern, da der Integrand $d\alpha/dt$ seine grössten Werte i der Nähe der Ruhelage $\alpha = 0$ hat, wo also der Einfluss es die Asymmetrie bedingenden Gliedes mit α^2 verschwindet, dagegen $d\alpha/dt$ klein wird für grössere α. Bezeichnet T wieder die Schwingungsdauer zwischen zwei aufeinander folgenden Umkehrpunkten, so wird

$$\int_{t_0}^{t_1} \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 dt = \frac{T}{2} c_1 \vartheta^2;$$

ϑ ist die maximale Elongation. Obige Gleichung wird dann

$$0 = + c_1 \vartheta^2 + \tfrac{2}{3} c_2 \vartheta^3 - c_1 \vartheta'^2 - \tfrac{2}{3} c_2 \vartheta'^3 + 4 b \frac{T}{2} \vartheta^2 c_1 .$$

Für die ungedämpfte Schwingung ($b = 0$) ist

$$\vartheta'_{b=0} = - \vartheta - \tfrac{2}{3} \frac{c_2}{c_1} \vartheta^2;$$

für die gedämpfte Schwingung sei $\vartheta' = \vartheta'_{b=0}(1 - \delta)$. δ sei so klein, dass die Glieder mit δ^2 etc. zu vernachlässigen sind. Bei Einführung dieses Wertes von ϑ' in die obige Gleichung ergiebt sich nach einfacher Rechnung, wenn man berücksichtigt, dass $c_1 \vartheta^2 - \frac{2}{3} c_2 \vartheta^3 - c_1 \vartheta'^2_{b=0} - \frac{2}{3} c_2 \vartheta'^3_{b=0} = 0$ ist:

$$\delta = b T \frac{\vartheta^2}{\vartheta'^2_{b=0} + \frac{c_2}{c_1} \vartheta'^3_{b=0}},$$

oder, wenn man annähernd hierin $\vartheta = \vartheta'_{b=0}$ setzt,

$$\delta = b T \frac{1}{1 + \frac{c_2}{c^1} \vartheta};$$

ist $c_2/c_1 \vartheta$ klein gegen 1, so wird

$$\delta = b T \left(1 - \frac{c_2}{c_1} \vartheta\right).$$

Für $c_2 = 0$ geht dieser Ausdruck bei nicht zu grosser Dämpfung über in denjenigen der „elastischen" gedämpften Schwingungen; für diese ist ja bekanntlich

$$\frac{\vartheta'}{\vartheta} = e^{-b T} = 1 - b T + \ldots$$

Es wäre leicht, in dieser Berechnung von δ auch die Glieder mit δ^2 zu berücksichtigen; da es sich aber nur um angenäherte Berechnung handelt, sei davon Abstand genommen. Ist, wie beim Unifilarmagnetometer, c_2 negativ, so ist die Dämpfung bei der asymmetrischen Schwingung grösser als bei der symmetrischen „elastischen" von gleicher Schwingungsdauer.

Der gefundene Ausdruck von δ giebt, um bei dem Beispiel des Unifilarmagnetometers der Anschaulichkeit halber zu bleiben, an, wie gross nach der Seite hin, nach welcher *nicht* tordirt ist, der Ausschlag bei Dämpfung wird, wenn man nach der Seite hin, nach welcher tordirt ist, den Magneten um den Winkel ϑ aus der Ruhelage gedreht hat. Entfernt man umgekehrt zunächst nach der nicht tordirten Seite hin den Magneten um $-\vartheta - \frac{2}{3} c_2/c_1 \vartheta^2$ aus der Gleichgewichtslage, so wird der Umkehrpunkt auf der tordirten Seite: $\vartheta(1 - \delta)$, wo δ denselben Wert wie oben hat, was sich durch eine der obigen ganz analoge Rechnung ergiebt.

Man erkennt leicht, dass der reciproke Quotient je zweier nach derselben Seite aufeinander folgender Elongationen $(1-\delta)^2$ wird. Da nun δ abhängig ist von ϑ, so sind diese Quotienten nicht wie bei der symmetrischen Schwingung constant, sondern abhängig von der Elongation ϑ, und zwar ist, wenn e_1 und e_2 zwei aufeinander folgende Elongationen nach derselben Seite sind:

$$(1) \qquad \frac{e_2}{e_1} = (1 - \delta)^2 = \text{(annähernd) } 1 - 2\,b\,T\left(1 - \frac{c_2}{c_1}\,\vartheta\right).$$

Für $c_2 = 0$ entsteht wieder der Ausdruck für die symmetrische Schwingung $e_2/e_1 = 1 - 2\,b\,T$, dem sich für abnehmende ϑ auch bei asymmetrischen Schwingungen e_2/e_1 asymptotisch nähert.

Aus (1) folgt noch

$$\frac{e_2 - e_1}{e_1} = -\,2\,b\,T\left(1 - \frac{c_2}{c_1}\,\vartheta\right).$$

Diese Formel wurde wieder an demselben Unifilarmagnetometer geprüft. Da hier c_2 negativ ist, so wächst das Dämpfungsverhältnis mit zunehmender Amplitude. Der Wert von b wurde aus Versuchen bei untordirter Aufhängung ($\gamma = 0$) ermittelt, und unter Benutzung der experimentell ermittelten Werte

on T die Werte von $\frac{e_2 - e_1}{e_1}$ berechnet. Es fand sich für $= \frac{e_1 - e_2}{e_1}$:

1. $\gamma = 0°$.

ϑ	$E_{beob.}$
0°	0,020
5	0,020
10	0,020
15	0,020
20	0,022

2. $\gamma = 61{,}9°$.

ϑ	$E_{beob.}$	$E_{ber.}$
0°	0,027	0,028
5	0,028	0,029
10	0,029	0,030
15	0,031	0,032
20	0,033	0,034

3. $\gamma = 73{,}0°$.

ϑ	$E_{beob.}$	$E_{ber.}$
0°	0,033	0,033
5	0,036	0,037
10	0,038	0,040
15	0,041	0,044
20	0,045	0,047

4. $\gamma = 82{,}2°$.

ϑ	$E_{beob.}$	$E_{ber.}$
0°	0,042	0,042
5	0,047	0,049
10	0,051	0,053
15	0,062	0,065

5. $\gamma = 84{,}3°$.

ϑ	$E_{beob.}$	$E_{ber.}$
0°	0,044	0,045
5	0,054	0,054
10	0,062	0,064

Die beobachteten Werte sind durchweg etwas kleiner als ie berechneten; das Anwachsen von E mit ϑ bei zunehmender .symmetrie ist deutlich erkennbar.

Marburg i. H., Physik. Inst. d. Univ., September 1902.

(Eingegangen 1. October 1902.)

9. *Ueber die Elasticitätszahlen einiger Stoffe mit niedrigem Schmelzpunkt;* von *Clemens Schaefer.*

Der Quercontractionscoefficient oder die Elasticitätszahl (μ) hat bekanntlich in der Theorie der Elasticität eine grosse Rolle gespielt. Durch die neueren experimentellen Untersuchungen ist es ausser Frage gestellt, dass die Theorien von Navier, Poisson, Lamé und Clapeyron, die für μ den Wert $^1/_4$ forderten, nicht haltbar sind. Es darf ferner als sicher betrachtet werden, dass μ von der Temperatur abhängt in der Weise, dass die Elasticitätszahl mit steigender Temperatur ihrem oberen Grenzwerte $^1/_2$ sich nähert. Dagegen sind die Meinungen noch darüber geteilt, *bei welcher Temperatur* dieser Wert $^1/_2$ erreicht werde.

Stokes und Bock sind wohl die ersten, die die Vermutung ausgesprochen haben, dass dies bei der *Schmelztemperatur* der Fall sei. Später bin ich selbst[1]), unabhängig von ihnen, durch versuchsweise Extrapolation der Gleichung

$$1 + \mu_t = (1 + \mu_0)\frac{1 - \alpha t}{1 - \beta t},$$

wo α und β die Temperaturcoefficienten des Elasticitäts- bez. Torsionsmoduls bedeuten, zu dem nämlichen Schluss geführt worden.

Zu entscheiden ist diese Frage wohl nur experimentell. Wenn man sich indessen auf die Stoffe beschränkt, deren Elasticitätsconstanten mit den gewöhnlichen Mitteln gemessen zu werden pflegen, so ergeben sich grosse Schwierigkeiten, wenn man in Temperaturgebiete gelangt, die dem Schmelzpunkt naheliegen. Andererseits haben die Körper mit niedrigem Schmelzpunkt, wie Selen und die Blei-Zinn-Cadmiumlegirungen,

1) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 5. p. 226. 1901.

o unangenehme elastische Eigenschaften, vor allem eine so iedrige Elasticitätsgrenze, dass die gewöhnlichen Methoden ersagen, ganz abgesehen von der Schwierigkeit, aus diesem Material brauchbare Drähte zu erhalten.

Es ist indessen möglich, an die Untersuchung dieser Stoffe eranzutreten, wenn man sich einer Methode bedient, die im rincip von Cornu[1]) angegeben und vor kurzem von Straubel[2]) urchgearbeitet worden ist.

Legt man einen Stab, dessen Länge gegen seinen Querchnitt, insbesondere gegen seine Dicke beträchtlich ist, auf wei gleichweit von der Mitte und den Enden entfernte chneiden, und biegt ihn durch Anhängung von Gewichten n seine beiden freien Enden, so tritt infolge der Biegung ne sattelartige Krümmung der Oberfläche ein: ein der *Längsichtung* der gebogenen Platte *paralleler* Schnitt ist ein Kreisogen, und zwar ein *convexer;* ein zur Längsrichtung *senkchter* ein *concaver*. Das Verhältnis der beiden Krümmungsadien ist der gesuchte Quercontractionscoefficient.

Statt die Krümmungsradien selbst zu messen, giebt es in einfacheres Verfahren. Stellt man der antiklastischen Fläche eine ebene Glasplatte so gegenüber, dass sie parallel ler Tangentialebene an den Mittelpunkt der Fläche ist, und eleuchtet man mit parallelem, senkrecht einfallenden, monochromatischen Licht, so sind die entstehenden Interferenzcurven arallel und senkrecht der Biegungsebene *Hyperbeln mit gemeinamen Asymptotenrichtungen*. Der Winkel zwischen den letzteren st nun charakteristisch für die Elasticitätszahl. Bezeichnet man lenjenigen der beiden Winkel, welcher die Normale zur Biegungsbene enthält, mit 2φ, so ist $\mathrm{tg}^2\varphi = \mu$.

Wie schon erwähnt, ist die Methode erst durch Straubel ür genauere Messungen brauchbar geworden; ich kann bezüglich aller Einzelheiten der Methode sowohl wie der Apparate auf seine schon citirte Abhandlung verweisen, die ich in allen Punkten nur bestätigen kann.

Ich habe nun nach dieser Methode Messungen von μ ausgeführt für *Selen, Wood'sche und Lipowitz'sche Legirung.*

1) A. Cornu, Compt. rend. 69. p. 333. 1869.
2) R. Straubel, Wied. Ann. 68. p. 370. 1899.

Platten, die allen Anforderungen genügen, erhält man, indem man das flüssige Material zwischen zwei Spiegelglasplatten giesst und langsam erkalten lässt. Die genannten Legirungen haben dabei allerdings den Nachteil, dass schon nach 5 Min. eine Oxydation der Oberfläche eintritt; dann bleibt nichts anderes übrig, als die Platte neu zu giessen, und eine neue Messungsreihe zu beginnen. Bei Rose'schem und d'Arcet'schem Metall ist der erwähnte Uebelstand so stark, dass die Messung vereitelt wurde.[1])

Bevor ich nun zur Mitteilung der Resultate übergehe, muss ich noch einer Fehlerquelle Erwähnung thun, die ich nirgendwo erwähnt gefunden habe. Als ich bei meinen ersten Messungen an einer Selenplatte die Durchbiegung vergrösserte, um zu sehen, inwieweit der Anforderung der Theorie genügt würde, dass μ unabhängig von der Grösse der Durchbiegung sei, und nachher mit dem Druck auf Null zurückging, fand ich Werte von μ, die geradezu unmöglich sind, nämlich grösser als $^1/_2$, bis zum Werte von 0,7 hinauf. Dies beruhte darauf, dass die Platte infolge Ueberschreitung der Elasticitätsgrenze eine *permanente Biegung* bekommen hatte, die die beiden Krümmungen nicht *gleichmässig* beeinflusste. Das Verhältnis der Krümmungsradien kann unter diesen Umständen natürlich alle möglichen Werte annehmen; aber es wäre natürlich verfehlt, diese Zahlen als Werte von μ anzusprechen; letzteres ist ja in diesem Falle gar nicht mehr durch das Verhältnis der Krümmungsradien definirt. Man muss sich also nach jeder Messung davon überzeugen, dass die Elasticitätsgrenze nicht überschritten worden ist; ein einfaches optisches Kennzeichen dafür ist das Verschwinden der Hyperbeln beim Zurückgehen auf den Druck Null. Dass Hrn. Straubel dieser Umstand nicht aufgefallen ist, erklärt sich daraus, dass die Elasticitätsgrenze der meisten Glassorten erheblich höher ist, als die der hier in Frage kommenden Materialien, und daher bei den angewandten Biegungen eine Ueberschreitung der Grenze kaum vorkommt; wenigstens habe ich sie bei Glas nie beobachten können.

1) Die genannten Legirungen in genauer Zusammensetzung verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Hrn. Prof. Grunmach, der dieselben bei seinen Messungen der Oberflächenspannung untersucht hat.

Die erhaltenen Resultate sind nun folgende:

Selen	$\mu = 0{,}447$	(Schmelzpunkt: 125°)
Wood'sche Legirung .	$\mu = 0{,}489$	(„ 65°)
Lipowitz'sche Legirung	$\mu = 0{,}452$	(„ 75°)

Die mitgeteilten Werte beziehen sich auf Zimmertemperatur. usserdem habe ich bei Selen noch eine Versuchsreihe bei rschiedenen Temperaturen gemacht, in der Weise, dass ich e Platte noch warm untersuchte (ca. 80° C.), und dann während s Erkaltens in Abständen von 10 zu 10 Min. Messungen achte. Dabei erhielt ich folgende Zahlen:

Temperatur 80° C. (circa)	$\mu = 0{,}490$	Zeit $t = 0$ Min.
	$\mu = 0{,}480$	$t = 10$ „
	$\mu = 0{,}480$	$t = 20$ „
	$\mu = 0{,}448$	$t = 30$ „
Temperatur 20° C.	$\mu = 0{,}445$	$t = 40$ „

Diese Zahlen erscheinen geeignet, die Auffassung zu stützen, ss für den Schmelzpunkt $\mu = 1/2$ wird.

Charlottenburg, Physik. Institut d. Techn. Hochschule.

(Eingegangen 18. September 1902.)

Auch hieraus würde man leicht folgern können, dass ich mit Hülfe des Ausdruckes:

$$K = \frac{a}{v^2}$$

durch Integration die Beziehung:

$$\varphi = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)$$

gefunden hätte.

Es sei mir darum gestattet mitzuteilen, dass meine Arbeit fusst auf der Abhandlung von Gauss über Capillarität. Die Formeln des Potentiales und der potentiellen Energie einer Flüssigkeit und eines Dampfes sind ausgedehnt auf sich bewegende und räumlich ausgedehnte kugelförmige Molecüle und hieraus wird der folgende Ausdruck für die Verdampfungswärme erhalten:

$$\lambda = 2\pi\psi(D)(\varrho_1 - \varrho_2) \quad \{D = \text{Durchmesser des Molecüls}\},$$

wenn λ die innere Verdampfungswärme, ϱ_1 und ϱ_2 die Densitäten von Flüssigkeit und Dampf darstellen, während die Function ψ auf folgende Weise aus der Kräftefunction $f(r)$ zwischen zwei Maasseinheiten abgeleitet ist:

$$\int_r^\infty f(r)\,dr = \varphi(r); \quad -\int_r^\infty r^2\varphi(r)\,dr = \psi(r).$$

Denselben Gegenstand habe ich schon früher[1]) behandelt.

Zur Zeit, als ich meine Arbeit publicirte, lagen noch nicht genügend Daten vor, um die Beziehung zu prüfen. Spätere Berechnungen lehrten, dass das Verhältnis:

$$\frac{\lambda}{\varrho_1 - \varrho_2} \quad (\lambda = \text{innere Verdampfungswärme})$$

im allgemeinen mit der Temperatur abnahm, und das war zu erwarten, denn nur im Falle, dass die Molecüle sich nicht bei der Verdampfung ändern, soll die Beziehung gelten. Körper wie Quecksilber, Argon, Helium genügen wahrscheinlich dieser Voraussetzung. Weiter sagt Traube[2]): „Es sei übrigens bemerkt, dass die Gleichung von Bakker

$$\lambda = \frac{a}{v} + RT$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 21. p. 497. 1896.
2) J. Traube, Ann. d. Phys. 8. p. 303. 1902.

ht im Einklang steht mit der Gleichung von Stefan, nach lcher durch Herstellung einer Beziehung zwischen der Oberchenspannung und Verdampfungswärme angenähert

$$\tfrac{1}{2}\lambda = Kv = \frac{a}{v}$$

er

$$\lambda = \frac{2a}{v}$$

setzen sein würde."

Hierauf bezüglich bemerke ich, dass die Grösse a der standsgleichung von van der Waals nicht dieselbe ist als s Verhältnis:

$$A = \frac{\lambda}{\varrho_1 - \varrho_2},$$

er dass die Beziehung besteht:

$$A = a - T\frac{da}{dT},$$

e ich gezeigt habe.[1])

Aehnliche Bemerkungen wie die von Stefan finden sich „Die Continuität etc." von van der Waals (p. 31 u. 113) d später hat auch Kelvin in seinen „Popular Lectures" nliche Betrachtungen gemacht. Jetzt ist aber bewiesen, ss die Spannung in der Capillarschicht eine Folge ist von r *Differenz* zwischen den Drucken senkrecht und parallel r Oberfläche der Flüssigkeit. Betrachtungen, wobei in einem nkt der Capillarschicht nur *ein* Druck in Rechnung gezogen rd, sind also unvollständig.[2])

Uebrigens können keine Berechnungen über die Capillarnstante gemacht werden, ohne eine Kräftefunction zwischen n Massepunkten vorauszusetzen, da die Capillarconstante mittelbar zusammenhängt mit der Weise, in der das Potential h in der Capillarschicht *ändert*. Die Capillarconstante ist ne Grösse *von ganz anderem Charakter* wie z. B. Molecularuck oder Verdampfungswärme. Wählt man als Potentialnction z. B. die Neumann'sche Function

$$f\frac{e^{-qr}}{r} \quad (f \text{ und } q \text{ sind Constanten}),$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**. p. 672. 1893.

2) Vgl. z. B. Journ. de Phys. (3) **9**. p. 402. 1900; Zeitschr. f. phys. em. **38**. p. 483. 1900; Archives Néerlandaises des sciences exactes naturelles (2) **6**. p. 762. 1901.

so ergiebt sich, wenn θ den *thermischen* Druck darstellt [1]), für die Capillarconstante:

$$H = \frac{\lambda}{\sqrt{a}} \int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \sqrt{\theta_1 - \theta + \varrho_1 \int_{\varrho_1} \frac{d\theta}{\varrho} + \frac{1}{4a}\left\{\int_{\varrho_1} \frac{d\theta}{\varrho}\right\}^2} \frac{1}{\varrho} \frac{d\theta}{d\varrho} d\varrho \text{ [2])},$$

$$\lambda = \frac{1}{q}, \quad a = 2\pi f \lambda^2$$

(ϱ_1 = Dichte-Flüssigkeit; ϱ_2 = Dichte-Dampf).

Dagegen wird der Moleculardruck einfach:

$$K = a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2),$$

worin a die Function in der van der Waals'schen Zustandsgleichung bedeutet, oder gleich

$$p_1 + a\varrho_1^2 - (p_1 + a\varrho_2^2) = \theta_1 - \theta_2.$$

Während also K sehr einfach durch die thermischen Drucke in den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) darzustellen ist, wird der Ausdruck für H sehr verwickelt, und doch ist die Neumann'sche Potentialfunction die einfachste, wie ich gezeigt habe.

's Gravenhage, 28. September 1902.

1) J. Stefan schreibt p.

2) G. Bakker, Journ. de Phys. (4) 1. p. 112. 1902.

(Eingegangen 30. September 1902.)

11. *Ueber die Ungleichung von Clausius und die sogenannten dauernden Aenderungen; von K. v. Wesendonck.*

Nach Hrn. Duhem's früheren Darlegungen sollte ein System, welches unter Bedingungen, wie er sie zur Beschreibung von Erscheinungen wie Reibung, Hysteresis, sog. falschen Gleichgewichten u. dergl. mehr eingeführt hatte, einen Kreisprocess vollführt, immer noch der Clausius'schen Ungleichung genügen.[1]) Dazu bemerkte seiner Zeit Verf., man bedürfe hierzu keines eigenen Beweises).[2] Solches sei vielmehr zu erwarten von einem Ausdrucke, der die genannten Phänomene darstellen solle. In der That würde ein Widerspruch mit der Clausius'schen Ungleichung als verhängnisvoll für eine thermodynamische Theorie erscheinen. Sind ja doch der Clausius'sche wie der Thomson-Neumann'sche Beweis völlig unabhängig von Betrachtungen, wie sie Hr. Duhem zur Begründung der sog. klassischen und seiner erweiterten Thermodynamik anstellt.[3]) Insbesondere, wenn der Kreisprocess endlich langsam verläuft, also die Temperatur des arbeitenden Systems gleich derjenigen der Wärmebehälter angenommen werden kann, besteht, wie Verf. glaubt, keinerlei Unsicherheit. Wird ein wirklicher Kreisprocess beschrieben von einem Körper, der mag er Hysteresis bez. Nachwirkungserscheinungen beliebiger Art zeigen, dies hat keinerlei Einfluss auf den Beweis des Ausdruckes $\int dQ/T \leqq 0$, und dieser muss Geltung besitzen, solange als man an den Grundsätzen von Clausius bez.

1) P. Duhem, Zeitschr. f. phys. Chem. **22**. p. 570. 1897; **23**. p. 220 bis 266. 1897; **33**. p. 669 u. p. 670—682. 1900. Vgl. ferner Mécanique physique **1**. p. 212—214. 1896 u. K. Wesendonck, Wied. Ann. **69**. p. 815. 1899.

2) K. Wesendonck, Wied. Ann. **69**. p. 831. 1899.

3) Hierauf hat Verf. l. c. bereits hingewiesen. Zur Orientierung über Hrn. Duhem's Ansichten, auf deren Darlegung hier nicht näher eingegangen werden kann, dient wohl am besten Band 1 seiner Mécanique physique.

Thomson festhält. Speciell für isotherme Processe muss bestehen $\int dQ \leqq 0$, d. h., wenn die aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen sich nicht aufheben, so kann nur Wärme im Ueberschuss entzogen worden sein. Was aber an Wärme mehr hinweggeführt als aufgenommen worden ist, muss aus Arbeit oder entsprechender Energie entstanden sein. Ein solcher isothermer nicht umkehrbarer Kreisprocess, mit einem Hysteresis oder sonst sog. dauernde Veränderungen zeigenden Systeme vorgenommen, wird also mechanische Arbeit etc. in Wärme überführen müssen (ausgenommen wenn $\int dQ/T = 0$ sein sollte), das Umgekehrte kann nicht eintreten. Bei der magnetischen Hysteresis ist solches, wie man weiss, thatsächlich der Fall.

Diese Betrachtungen wieder in Erinnerung zu bringen, erscheint vielleicht nicht ganz überflüssig gewissen neueren Ausführungen des Hrn. Duhem[1]) gegenüber, gerade weil die Darlegungen des französischen Forschers Beachtung seitens der Physiker reichlich verdienen. Da heisst es denn, in ihrer ursprünglichen Form erstrecke sich die Ungleichung von Clausius nicht auf Systeme, die mit dauernden Aenderungen behaftet sind. Dabei wird ein geschlossener Kreisprocess so definirt: Ist das System ausser durch die Temperatur T durch n normale[2]) Variable $\alpha, \beta \ldots \lambda$ bestimmt, so sagt man, dass es einen geschlossenen Kreisprocess beschreibt, wenn es eine Aenderung erfährt, welche die Variabeln $\alpha, \beta, \lambda \ldots T$ auf ihre anfänglichen Werte wieder zurückführt. Dann wird demonstrirt, dass die Ungleichung (zunächst für den Fall nur einer normalen Variabeln) zu Widersprüchen mit der Erfahrung führe, bei isothermen Kreisprocessen der eben definirten Art. Es wird dann eine neue Bestimmung für geschlossene Kreisprocesse eingeführt, indem angenommen werden soll, nicht nur Temperatur und normale Variable, sondern auch die dazu gehörigen Kräfte $A, B \ldots L$ würden wieder auf die anfänglichen Werte gebracht. Aber auch damit will es Hrn. Duhem, ent-

1) P. Duhem, Zeitschr. f. phys. Chem. **37**. p. 91—100. 1901.

2) Als normale Variable bezeichnet Hr. Duhem solche, deren Constanz auch bei Temperaturänderungen keine äussere Arbeitsleistung zulässt, das Element dieser wird also $dR = A\,d\alpha + B\,d\beta + \ldots L\,d\lambda$, wo $A, B \ldots L$ die äusseren Kräfte bezeichnen.

gen seinem früheren Standpunkte, nicht mehr gelingen, die lausius'sche Ungleichung in ihrer Allgemeinheit für Systeme it Hysteresis etc. aufrecht zu erhalten. Für jede ausführ- ire, unendlich langsame Aenderung (bei nur einer normalen ariabeln) hatte sich Hrn. Duhem der Ausdruck ergeben

$$\int \frac{dQ}{T} + S(x_1\, T_1) - S(x_0\, T_0) > 0 \text{ (Gl. U.)}$$

o S eine von ihm eingeführte scheinbare Entropie genannte rösse bezeichnet. Für einen isothermen Kreisprocess und ıter Annahme eines scheinbaren inneren thermodynamischen otentiales, ergiebt sich nämlich dann, dass alle Isothermen ın aufsteigende bez. nur absteigende Linien auf einer Seite er sog. natürlichen Zustandsfläche[1]) sein müssten, was den oraussetzungen der Duhem'schen Theorie widerspreche. an müsse also entweder diese aufgeben, oder die Ausdehnung er Clausius'schen Ungleichung enger einschränken als bis- er. Nun habe man aber schon die Definition des ge- hlossenen Kreisprocesses enger zu fassen gehabt, dann könne an sich aber nicht wundern, wenn noch weitere Ein- hränkungen sich als nötig zeigten. Hr. Duhem nimmt nun ı, die Clausius'sche Ungleichung sei anwendbar auf sog. obare[2]) Vorgänge ebenso wie auf isotherme, wenn man im tzteren Falle voraussetzt, der Kreisprocess führe auch die usseren Kräfte auf die Anfangswerte zurück. Auf diese älle sei die Ausdehnung der Clausius'schen Ungleichung ı beschränken, die auf eine beliebige ausführbare Ver- nderung bezügliche Ungleichung (Gl. U. von oben) (ebenso ie deren Erweiterung auf mehrere normale Variable) aber ird verworfen, und zwar, wie aus Hrn. Duhem's Angaben ervorgeht, auch in ihrer Anwendung auf isotherme Processe.

Hierzu ist nach Verfassers Meinung folgendes zu bemerken.

Ein geschlossener Kreisprocess, wie ihn Hr. Duhem raphisch abbildet[3]), (vgl. nachstehende Fig. 1) erscheint nach

1) Auskunft hierüber findet man in der citirten Abhandlung in der eitschr. f. phys. Chem. 22. 1897.

2) d. h. solche Vorgänge, bei denen die äusseren Bedingungen con- ant sind, also A = const., B = const. ... L = const.

3) P. Duhem, Zeitschr. f. phys. Chem. 37. 1901.

der wohl zumeist üblichen Auffassung nicht als ein solcher. Bei einer Veränderung längs $m c m'$ erhielt zwar die einzig vorhandene Variable x wieder den Aufgangswert, aber man würde dies nur als einen Kreisprocess ansehen, wenn sich dabei eine geschlossene Schleife ergiebt wie in Fig. 2. Es dürfte daher nicht als eine Einschränkung erscheinen gegenüber der üblichen Betrachtungsweise, wenn alsdann für Vorgänge, wie Fig. 1 einen darstellt, die Clausius'sche Ungleichung nicht zutrifft. Bei der magnetischen Hysteresis und ähnlich bei verwandten Erscheinungen ist es doch fraglich, ob in den Punkten wie m und m' das betreffende System in genau dem gleichen Zustande sich befindet, wie das bei einem Kreisprocess doch zutreffen muss. Wenn aber Anfangs- und Endzustand wirklich

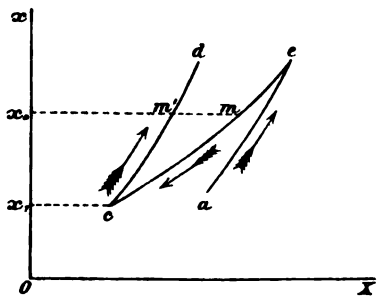


Fig. 1.

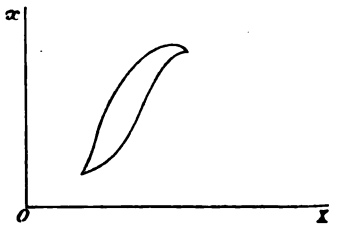


Fig. 2.

völlig übereinstimmen, dann erscheint es im allgemeinen als natürlich, dass auch die äusseren Bedingungen identisch sind. Für den Beweis der Clausius'schen Ungleichung ist es ja wesentlich, dass beim Kreisprocesse keinerlei Veränderung übrig bleibt, die einen schliesslich übrig bleibenden Wärmeübergang von einem kälteren zu einem wärmeren Körper zu compensiren vermöchte, und das ist sicher dann erfüllt, wenn der veränderliche Körper und seine ihn beeinflussende Umgebung wieder genau in den Anfangszustand geraten. Es kann dann nicht Wunder nehmen, wenn für Pseudokreisprocesse die Ungleichung nicht mehr anwendbar ist. Die Theorien über dauernde Veränderungen, welche wir Hrn. Duhem verdanken, mögen ja in vieler Hinsicht ein zutreffendes Bild der genannten Erscheinungen geben, als eine endgültige Lösung des Problemes sind sie doch wohl sicher nicht anzusehen. Kennt man genauer einmal die sei es chemischen, sei

es physikalischen Veränderungen, welche der Hysteresis, den Nachwirkungen etc. zu Grunde liegen, so lassen sich alsdann vielleicht auch Möglichkeiten finden, zwei verschiedene Zustände eines mit solchen Eigenschaften behafteten Systems in umkehrbarer Weise ineinander überzuführen, und also die Entropieänderung anzugeben. Dann gilt aber stets für einen wirklichen Kreisprocess

$$\int_0^1 \frac{dQ}{T} + S_1 - S_0 \gtrless 0,$$

wenn S_1 und S_0 die wahren, nicht scheinbaren Entropiewerte für die Zustände 0 und 1 bedeuten.

(Eingegangen 28. September 1902.)

10. *Die innere Verdampfungswärme einer Flüssigkeit; von G. Bakker.*

In meiner Arbeit „Theorie der Vloeistoffen en Dampen" (Inaug.-Diss. 1888) habe ich den folgenden Satz abgeleitet:

„Die innere Verdampfungswärme ist, falls das Molecül im flüssigen und dampfförmigen Zustand dieselbe Grösse und Gestalt hat, der Differenz zwischen den specifischen Gewichten von Flüssigkeit und Dampf proportional."

Dieser Satz ist mehrmals citirt worden.[1])

Später bin auch ich mehrmals[2]) auf meine Arbeit von 1888 zurückgekommen. Dessenungeachtet hat man leider das *Ziel* meiner Arbeit vielmals übersehen.

Wohl haben später Nernst[3]) und Fuchs[4]) den obigen Satz als Folge der Zustandsgleichung von van der Waals erkannt, doch meine Absicht ist immer gewesen, meinen Satz unabhängig von der van der Waals'schen Zustandsgleichung zu halten. Durch Berechnungen war es mir schon von Anfang meiner Arbeit von 1888 klar, dass diese Zustandsgleichung

---

1) Vgl. u. a. J. H. van't Hoff, Vorlesungen 3. p. 55; J. J. van Laar, Die Thermodynamik in der Chemie p. 190. 1898; Zeitschr. f. phys. Chem. 11. p. 780. 1893; M. Reinganum, Inaug.-Diss. p. 63. 1898; M. Mathias, Annales de Toulouse Tome 5. p. 42; Daniel Berthelot, Livre Jubilaire dédié à H. A. Lorentz p. 444. 1900; J. Traube, Ann. d. Phys. 8. p. 297. 1902.

Berichte über meine Arbeit findet man in Beibl. 13. p. 371—373. 1889; Chaleur de vaporisation des gaz liquéfiés par M. Mathias p. 62. Paris 1890; Zeitschr. f. phys. Chem. 10. p. 5. 1892.

2) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 10. p. 561. 1892; 12. p. 671. 1893; 14. p. 669. 1894.

3) W. Nernst, Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik p. 204. 1893.

4) S. Fuchs, Exner's Repert. 26. p. 345—349. 1890.

ir den flüssigen Zustand keine Geltung hätte, und van der /aals *selbst* verlor in dieser Zeit (1885) nach und nach sein ertrauen zu seiner Zustandsgleichung für den flüssigen Zu-ıand. In meiner Arbeit kommt die bekannte Gleichung:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

)

ınn auch nicht vor.

Wenn also van Laar in seiner Arbeit „Das Verhalten ır thermischen und calorischen Grössen bei der kritischen emperatur“ [1]) sagt: „während Bakker einfach schrieb:

$$\varrho = a\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{v_2}\right),$$ [2])

ınn er schrieb nicht:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{af(t)}{(v+\beta)^2},$$

ndern

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},“$$

ist das nicht so zu verstehen, als hätte ich die Beziehung

$$\varrho = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)$$

s der letzten Gleichung abgeleitet.

In diesen Annalen [3]) sagt Traube: „Bakker hat zuerst rauf hingewiesen, dass nach der Theorie von van der Waals ı moleculare Verdampfungswärme gleich sein müsste:

$$\lambda = \int_{v_{fl.}}^{v_{gas.}} K\,dv + p\,(v_{gas.} - v_{fl.}),$$

ın $v_{fl.}$ und $v_{gas.}$ das Molecularvolumen im flüssigen und gas-migen Zustande, K den inneren Druck und p den äusseren nosphärendruck bezeichnet.“

1) J. J. van Laar, Zeitschr. f. phys. Chem. 11. p. 730. 1893.

2) ϱ gleich innere Verdampfungswärme, v_1 und v_2 sind die speci-ıen Volumen der Flüssigkeit bez. des Dampfes.

3) J. Traube, Ann. d. Phys. 8. p. 297. 1902.

Grössen vorstellen, die bez. mit den über das Teilchen erstreckten Integralen

$$\int \frac{\partial V}{dx} d\tau,$$
$$\int \frac{\partial V}{\partial y} d\tau,$$
$$\int \frac{\partial V}{\partial z} d\tau$$

proportional sind, wenn V das elektrostatische Potential bezeichnet; $i_x i_y i_z$ sind die Mittelwerte der Stromcomponenten in den Teilchen.

Durch Elimination der Grössen $V_1^x - V_2^x$, $V_1^y - V_2^y$, $V_1^z - V_2^z$ folgen aus (1) und (2) die Gleichungen:

$$(3) \quad \begin{cases} a i_x + b \frac{d i_x}{dt} + c \frac{d^2 i_x}{dt^2} = c \left\{ \varrho' \frac{d i_y}{dt} - \chi' \frac{d i_z}{dt} \right\}, \\ a i_y + b \frac{d i_y}{dt} + c \frac{d^2 i_y}{dt^2} = c \left\{ \pi' \frac{d i_z}{dt} - \varrho' \frac{d i_x}{dt} \right\}, \\ a i_z + b \frac{d i_z}{dt} + c \frac{d^2 i_z}{dt^2} = c \left\{ \chi' \frac{d i_x}{dt} - \pi' \frac{d i_y}{dt} \right\}, \end{cases}$$

in der a, b, c Constanten vorstellen.

Das sind die bereits von uns zur Beschreibung des Zeeman'schen Phänomens benutzten Differentialgleichungen für die Strömungen in einem leitenden Teilchen, das mit den Winkelgeschwindigkeiten $\pi' \chi' \varrho'$ bez. um Axen rotirt, die der x-, y-, z-Axe parallel sind, während das Centrum in Ruhe bleibt. Die Gleichungen folgen aus allen bisherigen Theorien der elektrischen Erscheinungen. Die Gleichungen (1) bis (3) gelten, solange wir *ein einziges* leitendes Teilchen im Aether haben; wenn wir ausser demselben noch andere leitende Teilchen annehmen, so sind die Gleichungen (1) durch die folgenden zu ersetzen:[1])

$$(4) \quad \begin{cases} i_x . w = V_1^x - V_2^x - l \frac{d i_x}{dt} + l(\varrho' i_y - \chi' i_z) + k . X_a, \\ i_y . w = V_1^y - V_2^y - l \frac{d i_y}{dt} + l(\pi' i_z - \varrho' i_x) + k . Y_a, \\ i_z . w = V_1^z - V_2^z - l \frac{d i_z}{dt} + l(\chi' i_x - \pi' i_y) + k . Z_a, \end{cases}$$

1) Man vgl. z. B. P. Drude, Physik des Aethers, p. 521. Formel (62).

wo die Zusatzglieder kX_a, kY_a, kZ_a von den übrigen Teilchen herrühren, k einen Proportionalitätsfactor darstellt und X_a, Y_a, Z_a in der Maxwell-Hertz'schen Theorie die Componenten der elektrischen Kraft an der Stelle des betrachteten Teilchens darstellen würden, wenn man dasselbe durch Aether ersetzte.

An Stelle der Gleichungen (3) gelangt man in diesem allgemeinen Falle zu den Gleichungen (5):

$$5) \quad \begin{cases} a i_x + b \frac{d i_x}{d t} + c \frac{d^2 i_x}{d t^2} = c \left\{ \varrho' \frac{d i_y}{d t} - \chi' \frac{d i_z}{d t} \right\} + k \frac{d X_a}{d t}, \\ a i_y + b \frac{d i_y}{d t} + c \frac{d^2 i_y}{d t^2} = c \left\{ \pi' \frac{d i_z}{d t} - \varrho' \frac{d i_x}{d t} \right\} + k \frac{d Y_a}{d t}, \\ a i_z + b \frac{d i_z}{d t} + c \frac{d^2 i_z}{d t^2} = c \left\{ \chi' \frac{d i_x}{d t} - \pi' \frac{d i_y}{d t} \right\} + k \frac{d Z_a}{d t}. \end{cases}$$

Diese drei Gleichungen werden es nun gerade sein, welche zusammen mit der von uns auf rein mechanische Vorgänge zurückgeführten Faraday-Maxwell'schen Rotationshypothese von der Erscheinung der Drehung der Polarisationsebene im magnetischen Felde Rechenschaft geben werden; um dies im einzelnen darzulegen, müssen wir noch eine zweite Formelgruppe ableiten, welche sich sowohl aus der Maxwell-Hertz'schen Theorie, als auch aus der hydrodynamischen Theorie ergiebt; die letztere wollen wir hier benutzen.

§ 2.

Wenn wir die Gleichungen (1) bis (5) in das Gewand der hydrodynamischen Theorie kleiden, ändern wir an denselben nur die Bezeichnungen, und es erhält jeder Begriff der früheren Theorien eine mechanische Bedeutung.

Wir nehmen an jeder Stelle eines elektromagnetischen Feldes *mechanische* Geschwindigkeiten von der Form an:

$$) \quad \begin{cases} u_0 + u_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + u_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi, \\ v_0 + v_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + v_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi, \\ w_0 + w_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + w_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi, \end{cases}$$

o T eine gegen die Schwingungsdauer der Lichtschwingungen es sichtbaren Spectrums ausserordentlich kleine Zeitdauer

vorstellt; u_1, v_1, w_1 sind den Hertz'schen Grössen X, Y, Z, u_2, v_2, w_2 den Hertz'schen Grössen L, M, N proportional.

u_1, v_1, w_1 stellen in Leitern die Stromcomponenten dar und sind — abgesehen von ausserordentlich kleinen Grössen — mit den Wirbelcomponenten

$$(7)\qquad \begin{cases} \mathfrak{u}_2 = \dfrac{\partial w_2}{\partial y} - \dfrac{\partial v_2}{\partial z}, \\ \mathfrak{v}_2 = \dfrac{\partial u_2}{\partial z} - \dfrac{\partial w_2}{\partial x}, \\ \mathfrak{w}_2 = \dfrac{\partial v_2}{\partial x} - \dfrac{\partial u_2}{dy}. \end{cases}$$

proportional.

Die Gleichungen (5) ergeben sich in der hydrodynamischen Theorie in gleicher Weise, wie in den übrigen Theorien der elektrischen Erscheinungen; wir schreiben dieselben in unseren neuen Bezeichnungen. Es ist:

$$(8)\qquad \begin{cases} a_i u_{1i} + b_i \dfrac{d u_{1i}}{dt} + c_i \dfrac{d^2 u_{1i}}{dt^2} = c_i \left\{ \varrho_i' \dfrac{d r_{1i}}{dt} - \chi_i' \dfrac{d w_{1i}}{dt} \right\} + k_i \dfrac{d u_{1a}}{dt}, \\ a_i v_{1i} + b_i \dfrac{d r_{1i}}{dt} + c_i \dfrac{d^2 v_{1i}}{dt^2} = c_i \left\{ \pi_i' \dfrac{d w_{1i}}{dt} - \varrho_i' \dfrac{d u_{1i}}{dt} \right\} + k_i \dfrac{d v_{1a}}{dt}, \\ a_i w_{1i} + b_i \dfrac{d w_{1i}}{dt} + c_i \dfrac{d^2 w_{1i}}{dt^2} = c_i \left\{ \chi_i' \dfrac{d u_{1i}}{dt} - \pi_i' \dfrac{d v_{1i}}{dt} \right\} + k_i \dfrac{d w_{1a}}{dt}. \end{cases}$$

Hier sind $a_i\, b_i\, c_i\, k_i$ dem betreffenden ausgewählten Teilchen zugehörige Constanten. $\pi_i'\ \chi_i'\ \varrho_i'$ seine Drehungsgeschwindigkeiten, u_{1i}, v_{1i}, w_{1i} den mittleren Strömungscomponenten in dem Teilchen proportional, und $u_{1a}\ v_{1a}\ w_{1a}$ wären die elektrischen Componenten $u_1\ v_1\ w_1$ an der Stelle des Teilchens, wenn man das leitende Teilchen durch Aether ersetzen würde.

Denken wir uns jetzt alle ungeordnet rotirenden Teilchen in einem starken, constanten, magnetischen Felde, so werden nach der Faraday-Maxwell'schen Rotationshypothese bez. nach der hydrodynamischen Theorie der magnetischen Teilchen $\pi_i'\ \chi_i'\ \varrho_i'$[1]) bez. mit den magnetischen Componenten $\alpha\beta\gamma$ des Feldes proportional sein:

$$(9)\qquad \begin{cases} \pi_i' = \varkappa_i \alpha, \\ \chi_i' = \varkappa_i \beta, \\ \varrho_i' = \varkappa_i \gamma, \end{cases}$$

1) Streng genommen die Mittelwerte der $\pi_i'\ \chi_i'\ \varrho_i'$.

wo $\varkappa_i$ eine Constante vorstellt, und die Gleichungen (8) werden die Form annehmen:

$$(9)\quad \left\{\begin{aligned} a_i u_{1i} + b_i \frac{d u_{1i}}{dt} + c_i \frac{d^2 u_{1i}}{dt^2} &= \varkappa_i c_i \left\{\gamma \frac{d v_{1i}}{dt} - \beta \frac{d w_{1i}}{dt}\right\} + k_i \frac{d u_{1a}}{dt}, \\ a_i v_{1i} + b_i \frac{d v_{1i}}{dt} + c_i \frac{d^2 v_{1i}}{dt^2} &= \varkappa_i c_i \left\{\alpha \frac{d w_{1i}}{dt} - \gamma \frac{d u_{1i}}{dt}\right\} + k_i \frac{d v_{1a}}{dt}, \\ a_i w_{1i} + b_i \frac{d w_{1i}}{dt} + c_i \frac{d^2 w_{1i}}{dt^2} &= \varkappa_i c_i \left\{\beta \frac{d u_{1i}}{dt} - \alpha \frac{d v_{1i}}{dt}\right\} + k_i \frac{d w_{1a}}{dt}; \end{aligned}\right.$$

das ist die erste wichtige Formelgruppe, welche den Relationen (5) entspricht.

§ 8.

Wir gehen nun zur Ableitung einer zweiten Formelgruppe über. Es bestehen für unser allgemeines, aus Aether und leitenden Teilchen zusammengesetztes Dielektricum die Relationen:

$$(11)^1)\quad \left\{\begin{aligned} \mathfrak{u}_{1a} &= -A \frac{d u_{2a}}{dt}, \\ \mathfrak{v}_{1a} &= -A \frac{d v_{2a}}{dt}, \\ \mathfrak{w}_{1a} &= -A \frac{d w_{2a}}{dt}. \end{aligned}\right.$$

$$(12)\quad \left\{\begin{aligned} \mathfrak{u}_{2a} &= A\left(c_a \frac{d u_{1a}}{dt} + \sum c_i u_{1i}\right), \\ \mathfrak{v}_{2a} &= A\left(c_a \frac{d v_{1a}}{dt} + \sum c_i v_{1i}\right), \\ \mathfrak{w}_{2a} &= A\left(c_a \frac{d w_{1a}}{dt} + \sum c_i w_{1i}\right), \end{aligned}\right.$$

---

1) Es sei hier beiläufig darauf hingewiesen, dass die *allgemeinen* Gleichungen des dielektrischen Zustandes einer vollkommenen Flüssigkeit folgendermaassen lauten (A. Korn, Eine Theorie der Gravitation und der elektrischen Erscheinungen auf Grundlage der Hydrodynamik 2. Aufl. p. 222. Berlin 1896—1898):

$$(\alpha)\qquad u_2 = A \frac{d u_1}{dt} + \frac{\partial p_1}{\partial x} \quad \ldots$$

$$(\beta)\qquad u_1 = -A \frac{d u_2}{dt} + \frac{\partial p_2}{\partial x}, \quad \ldots$$

$$(\gamma)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial y} + \frac{\partial w_1}{\partial z} &= 0, \\ \frac{\partial u_2}{\partial x} + \frac{\partial v_2}{\partial y} + \frac{\partial w_2}{\partial z} &= 0, \end{aligned}\right.$$

falls die „sichtbaren" Geschwindigkeiten $u_0\, v_0\, w_0$ nicht sehr gross sind, sodass also im Unterschied zu den Maxwell-Hertz'schen Gleichungen

in denen $c_a c_i$ der Zusammensetzung des Dielektricums aus Aether und leitenden Teilchen entsprechende Proportionalitätsfactoren sind, analog den Maxwell-Hertz'schen Formeln:

$$\text{(I)} \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial Z}{\partial y} - \dfrac{\partial Y}{\partial z} = A\mu \dfrac{dL}{dt}, \\ \dfrac{\partial X}{\partial z} - \dfrac{\partial Z}{\partial x} = A\mu \dfrac{dM}{dt}, \\ \dfrac{\partial Y}{\partial x} - \dfrac{\partial X}{\partial y} = A\mu \dfrac{dN}{dt}. \end{cases}$$

$$\text{(II)} \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial M}{\partial z} - \dfrac{\partial N}{\partial y} = A\varepsilon \dfrac{dX}{dt} + 4\pi A u, \\ \dfrac{\partial N}{\partial x} - \dfrac{\partial L}{\partial z} = A\varepsilon \dfrac{dY}{dt} + 4\pi A v, \\ \dfrac{\partial L}{\partial y} - \dfrac{\partial M}{\partial x} = A\varepsilon \dfrac{dZ}{dt} + 4\pi A w \end{cases}$$

(zu berücksichtigen ist, dass Hertz stets ein negatives Coordinatensystem zu Grunde legt, während wir, wie jetzt allgemein üblich ist, ein positives Coordinatensystem benutzen). In der That stimmen für Dielektrica (auch von der hier angenommenen allgemeinen Art) die Gleichungen der hydrodynamischen Theorie mit den Maxwell-Hertz'schen Formeln überein.[1])

---

im Aether noch Zusatzglieder von der Form $\partial p_1/\partial x, \ldots \partial p_2/\partial x, \ldots$ auf den rechten Seiten von (α) und (β) hinzukommen; da nach (γ) p_1 und p_2 der Laplace'schen Gleichung genügen müssen, kann man durch geeignete Grenzbedingungen diesen Unterschied beseitigen; bei raschen Veränderungen des elektromagnetischen Feldes führt indessen die Fortlassung der Glieder $\partial p_2/\partial x, \ldots$ (nicht die Fortlassung der Glieder $\partial p_1/\partial x, \ldots$) auf besondere Schwierigkeiten, welche die Beibehaltung jener Glieder $\partial p_2/\partial x, \ldots$ in den Gleichungen (β), somit auch in den Gleichungen (11) als unumgänglich nötig erscheinen lassen, sobald es sich um rasche Veränderungen des Feldes, wie bei den Lichtschwingungen, handelt. Für die *obige* Untersuchung wären indessen die Zusatzglieder ohne Einfluss, da sie sich bei der Bildung unserer zweiten Formelgruppe (13) herausheben würden; wir haben dieselben daher fortgelassen, und die obige Ableitung lässt dann auch die Deutung der Maxwell-Hertz'schen Theorie zu.

1) Der p. 1143 Anm. hervorgehobene Unterschied kommt für diese Untersuchungen nicht in Betracht.

der gemeinsamen Wirkung der Schwere und der Oberflächenspannung erzeugt werden können, eine Beziehung abgeleitet zwischen ihrer Fortpflanzungsgeschwindigkeit und ihrer Wellenlänge, welche lautet:

$$v^2 = n^2 \lambda^2 = g \frac{\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\alpha}{\sigma}.$$

Hierin bedeuten v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in cm/sec, g die Beschleunigung infolge der Schwere in cm/sec^2, n die Schwingungszahl in der Secunde, λ die Wellenlänge in Centimetern, σ die Dichte und α die Oberflächenspannung der Flüssigkeit.

Hieraus erhält man als allgemeine Gleichung für die Oberflächenspannung

(1) $$\alpha = \frac{1}{2\pi} \sigma n^2 \lambda^3 - \frac{g \lambda^2 \sigma}{4\pi^2} \text{ dynen/cm,}$$

bez.

$$\alpha = \frac{1}{2\pi g} \sigma n^2 \lambda^3 - \frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} \text{ gramm/cm.}$$

Um eine Vorstellung von dem Einflusse und der Grösse des von der Schwere herrührenden Correctionsgliedes $\lambda^2 \sigma / 4\pi^2$, welches bei Anwendung von Stimmgabeln sehr hoher Schwingungszahl zu vernachlässigen ist, zu gewinnen, seien einige numerische Werte desselben in g/cm, wie sie sich für die benutzten beiden Stimmgabeln von 157 und 253 Schwingungen pro Secunde für Quecksilber, Wasser und Alkohol ergeben, hier mitgeteilt:

Quecksilber $\sigma = 13{,}552$	Wasser $\sigma = 0{,}999$	Alkohol $\sigma = 0{,}796$
für λ [1]) $= 0{,}209$ cm ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0{,}0150$ g/cm,	für $\lambda = 0{,}272$ cm ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0{,}0019$ g/cm,	für $\lambda = 0{,}186$ cm ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0{,}0007$ g/cm,
für $\lambda = 0{,}200$ cm ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0{,}0137$ g/cm,		
für $\lambda = 0{,}154$ cm ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0{,}0081$ g/cm,		
für $\lambda = 0{,}143$ cm ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0{,}0070$ g/cm	für $\lambda = 0{,}193$ cm ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0{,}0009$ g/cm	für $\lambda = 0{,}138$ cm ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0{,}0004$ g/cm

1) Diese Werte von λ entsprechen den beobachteten Grenzwerten der Wellenlängen.

Wir definiren die Voigt'schen Grössen

$$X \quad Y \quad Z,$$
$$\mathfrak{X} \quad \mathfrak{Y} \quad \mathfrak{Z},$$
$$\mathfrak{X}_i \quad \mathfrak{Y}_i \quad \mathfrak{Z}_i$$

in folgender Weise:

$$(14)\qquad \begin{cases} X = \dfrac{d u_{1a}}{dt}, \\ Y = \dfrac{d v_{1a}}{dt}, \\ Z = \dfrac{d w_{1a}}{dt}; \end{cases}$$

$$(15)\qquad \begin{cases} \mathfrak{X}_i = u_{1i}, \\ \mathfrak{Y}_i = v_{1i}, \\ \mathfrak{Z}_i = w_{1i}, \end{cases}$$

$$(16)\qquad \begin{cases} \mathfrak{X} = c_a \dfrac{d u_{1a}}{dt} + \sum c_i u_{1i}, \\ \mathfrak{Y} = c_a \dfrac{d v_{1a}}{dt} + \sum c_i v_{1i}, \\ \mathfrak{Z} = c_a \dfrac{d w_{1a}}{dt} + \sum c_i w_{1i}. \end{cases}$$

Wir können dann — unter Einführung der Voigt'schen Grössen — zunächst die erste Formelgruppe (10) folgendermaassen schreiben:

Es ist:

$$(17)\qquad \begin{cases} a_i \mathfrak{X}_i + b_i \dfrac{d\mathfrak{X}_i}{dt} + c_i \dfrac{d^2 \mathfrak{X}_i}{dt^2} = \varkappa_i c_i \left(\gamma \dfrac{d\mathfrak{Y}_i}{dt} - \beta \dfrac{d\mathfrak{Z}_i}{dt} \right) + k_i X_i, \\ a_i \mathfrak{Y}_i + b_i \dfrac{d\mathfrak{Y}_i}{dt} + c_i \dfrac{d^2 \mathfrak{Y}_i}{dt^2} = \varkappa_i c_i \left(\alpha \dfrac{d\mathfrak{Z}_i}{dt} - \gamma \dfrac{d\mathfrak{X}_i}{dt} \right) + k_i Y_i, \\ a_i \mathfrak{Z}_i + b_i \dfrac{d\mathfrak{Z}_i}{dt} + c_i \dfrac{d^2 \mathfrak{Z}_i}{dt^2} = \varkappa_i c_i \left(\beta \dfrac{d\mathfrak{X}_i}{dt} - \alpha \dfrac{d\mathfrak{Y}_i}{dt} \right) + k_i Z_i, \end{cases}$$

und die zweite Formelgruppe (13) erhält, wenn man sie nach t differenzirt, die Gestalt:

$$(18)\qquad \begin{cases} \Delta X - \dfrac{\partial}{\partial x} \left(\dfrac{\partial X}{\partial x} + \dfrac{\partial Y}{\partial y} + \dfrac{\partial Z}{\partial z} \right) = A^2 \dfrac{d^2 \mathfrak{X}}{dt^2}, \\ \Delta Y - \dfrac{\partial}{\partial y} \left(\dfrac{\partial X}{\partial x} + \dfrac{\partial Y}{\partial y} + \dfrac{\partial Z}{\partial z} \right) = A^2 \dfrac{d^2 \mathfrak{Y}}{dt^2}, \\ \Delta Z - \dfrac{\partial}{\partial z} \left(\dfrac{\partial X}{\partial x} + \dfrac{\partial Y}{\partial y} + \dfrac{\partial Z}{\partial z} \right) = A^2 \dfrac{d^2 \mathfrak{Z}}{dt^2}. \end{cases}$$

Nimmt man zu (17) und (18) noch die aus (14) bis (16) folgenden Relationen hinzu:

$$(19)\qquad \begin{cases} \mathfrak{X} = c_a X + \sum c_i \mathfrak{X}_i, \\ \mathfrak{Y} = c_a Y + \sum c_i \mathfrak{Y}_i, \\ \mathfrak{Z} = c_a Z + \sum c_i \mathfrak{Z}_i, \end{cases}$$

so hat man die Gleichungen von W. Voigt.[1])

§ 5.

Wenn wir die bisherigen Theorien der Drehung der Polarisationsebene im magnetischen Felde überblicken, so sehen wir, dass der Faraday-Maxwell'schen Rotationshypothese[2]) (man könnte dieselbe auch nach W. Thomson benennen, von dem diese Annahme zuerst in voller Klarheit ausgesprochen worden ist) Theorien gegenüberstehen, welche die Notwendigkeit dieser Annahme bestreiten (Helmholtz, Reiff, Lorentz u. a.); eine Entscheidung kann zwischen den beiden Richtungen nur durch die Erfahrung getroffen werden, und zwar sind die Aussichten hierfür nicht so gut, als es vielleicht auf den ersten Blick scheinen dürfte. H. Becquerel[3]) hat berechnet, dass die der magnetischen C.G.S.-Einheit entsprechende Tourenzahl der rotirenden Teilchen in der Secunde von der Ordnung 10^5 ist; einem Felde von 10000 Einheiten würden schon 10^9 Touren in der Secunde entsprechen; wenn

1) Man kann natürlich diese Uebereinstimmung auch durch die folgenden Definitionen der Voigt'schen Grössen erzielen:

$$(14a)\qquad X = u_{1a}, \quad Y = v_{1a}, \quad Z = w_{1a},$$

$$(15a)\qquad \frac{\partial \mathfrak{X}_i}{\partial t} = u_{1i}, \quad \frac{\partial \mathfrak{Y}_i}{\partial t} = v_{1i}, \quad \frac{\partial \mathfrak{Z}_i}{\partial t} = w_{1i},$$

$$(16a)\qquad \begin{cases} \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} = c_a \frac{d u_{1a}}{d t} + \sum c_i u_{1i}, \\ \frac{d \mathfrak{Y}}{d t} = c_a \frac{d v_{1a}}{d t} + \sum c_i v_{1i}, \\ \frac{d \mathfrak{Z}}{d t} = c_a \frac{d w_{1a}}{d t} + \sum c_i w_{1i}, \end{cases}$$

2) Von Drude wurde dieselbe zum ersten Male zu einer Erklärung des Kerr'schen Phänomens benutzt, welches wir in unserer dritten Arbeit behandeln werden.

3) H. Becquerel, Compt. rend. 125. p. 679. 1897.

man nun in so starken Feldern bis zu Drehungen der Polarisationsebene um 30° gelangt ist, so würden bei im übrigen gleicher Anordnung für eine Drehung von 5′ ungefähr

300 Einheiten oder 30 Millionen Touren

in der Secunde nötig sein. Wenn daher durch directe mechanische Nachahmung des Phänomens das Ziel auch nicht zu erreichen ist, ist es doch nicht ausgeschlossen, dass sich diese Drehungen einmal durch indirecte Methoden werden nachweisen lassen.

(Eingegangen 17. August 1902.)

3. *Siedepunkt, Gefrierpunkt und Dampfspannung des reinen Stickstoffs bei niedrigen Drucken;* von *K. T. Fischer* und *H. Alt.*

(Hierzu Taf. IV u. V.)

Aus den Sitzungsberichten der Kgl. bayer. Akademie der Wissenschaften, Mathem.-phys. Klasse p. 113 ff. 1902.)

1. Magnetische bez. calorische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen veranlassten uns, ein Verfahren zur Herstellung grösserer Mengen (einige Hundert Cubikcentimeter) reinen verflüssigten Stickstoffs auszuarbeiten. Nachdem jedoch bereits die ersten Proben, welche wir zur Prüfung ihrer Reinheit zum Erstarren brachten, zeigten, *dass der Siedepunkt und Erstarrungspunkt reinen flüssigen Stickstoffs sehr bestimmt definirte Aichpunkte für Tieftemperaturmessungen liefern* und Erstarrungsdruck und Temperatur nicht unwesentlich von den von Olszewski[1]) und Wroblewski[2]) ermittelten Werten abweichen (anderseitige Bestimmungen des Erstarrungspunktes von Stickstoff scheinen nicht gemacht worden zu sein), führten wir eine Neubestimmung der letzteren beiden Constanten aus und stellten in dieser Gelegenheit auch die Dampfspannungscurve gesättigten Stickstoffs für Drucke zwischen einer Atmosphäre und dem der Erstarrungstemperatur entsprechenden Dampfdrucke fest. Da Gase die schwer verflüssigbaren Gase in theoretischer Hinsicht ein besonderes Interesse bieten, wollen wir im folgenden Aufsatze nicht nur über die unmittelbaren Versuche berichten, sondern auch einige mehr theoretische Betrachtungen an dieselben anschliessen.

2. Zur *Herstellung des reinen gasförmigen Stickstoffs* verwendeten wir eine von Hrn. Prof. Muthmann erprobte

1) K. Olszewski, Compt. rend. **99.** p. 133—136. 1884 und **100.** 350—352. 1885; Phil. Mag. (5) **39.** p. 200 u. 210. 1895, referirt in Ztschr. d. Phys. **41.** (2) p. 455, 1885 u. Beibl. **9.** p. 247. 1885.

2) S. Wroblewski, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien p. 667—711. 1885; H. Landolt u. R. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen p. 126. 1894.

Reinigungsmethode: In der 5 Literflasche *A* (Fig. 1) wurden in 3 Liter Wasser 600 g technisch reiner Salmiak und 300 g Kaliumbichromat unter Erwärmen aufgelöst und nachdem die Lösung bis zum Kochen erhitzt war, aus dem Tropftrichter *B*, dessen Tropfröhre genügend lang ist, um den Druck in den Waschflaschen zu überwinden, Natriumnitrit (technisch rein, 600 g in 800 ccm Wasser) zugeführt. Der sich entwickelnde Stickstoff wurde nach dem Passiren einer Vorlegeflasche *C* durch eine grosse Flasche *D*, die mit einer Lösung von Eisenvitriol, mit Krystallen im Ueberschuss, gefüllt war, in die 22 und 26 Liter fassenden Gasometer *E* und *F* geleitet. Aus den genannten Materialmengen können bis zu 200 Liter gasförmigen Stickstoffs erhalten werden; um jedoch ohne Unterbrechung der Entwickelung grössere Mengen zu gewinnen, führten wir durch den Gummistopfen der Flasche *A* noch zwei Glasröhren ein, die mit den Vorratsflaschen *G* und *H* in Verbindung stehen. Nachdem zur erstmaligen Füllung von *A* die entsprechende Menge Natriumnitrit zugeführt ist, werden ca $1^1/_2$ Liter der verbrauchten Lösung in die eine der Flaschen *G* und *H* abgelassen und dafür aus der anderen $1^1/_2$ Liter frische Lösung zugeführt. Ist dieselbe gut vorgewärmt, so hält auch während des Zuströmens in den grösseren Ballon die Gasentwickelung an. Die Reinigung des Stickstoffgases erfolgt erst unmittelbar vor der Verwendung desselben, und zwar wird zu diesem Zweck der Stickstoff aus dem einen der Gasometer entnommen, während der andere aus dem Entwickelungsapparat frisch gefüllt wird. Es wird der Stickstoff durch drei Trockenflaschen mit reiner concentrirter Schwefelsäure und durch eine weitere Flasche mit Phosphorpentoxyd in die Verbrennungsröhren *J* und *K* geleitet, deren jede in der ersten Hälfte mit Kupfer, in der zweiten mit Clavierstahldrahtstückchen gefüllt ist, und welche beide vor jedem Versuch unter Erhitzen bis zu heller Rotglut mit gereinigtem Wasserstoff einige Stunden lang reducirt worden sind. Jede der Verbrennungsröhren ist 1 m lang und hat 12 mm lichten Querschnitt; das zweite Verbrennungsrohr zeigte sich in der Regel fast gar nicht angegriffen; namentlich blieb das Kupfer sehr rein, während manchmal das Eisen auf 1—3 cm Länge auch in der zweiten Röhre angegriffen war. Aus *K* wird der gereinigte Stickstoff durch eine Glasröhre

d über Phosphorpentoxyd (bei den ersten Versuchen war
ch eine Flasche mit pyrogallsaurem Kali zwischen Glasröhre

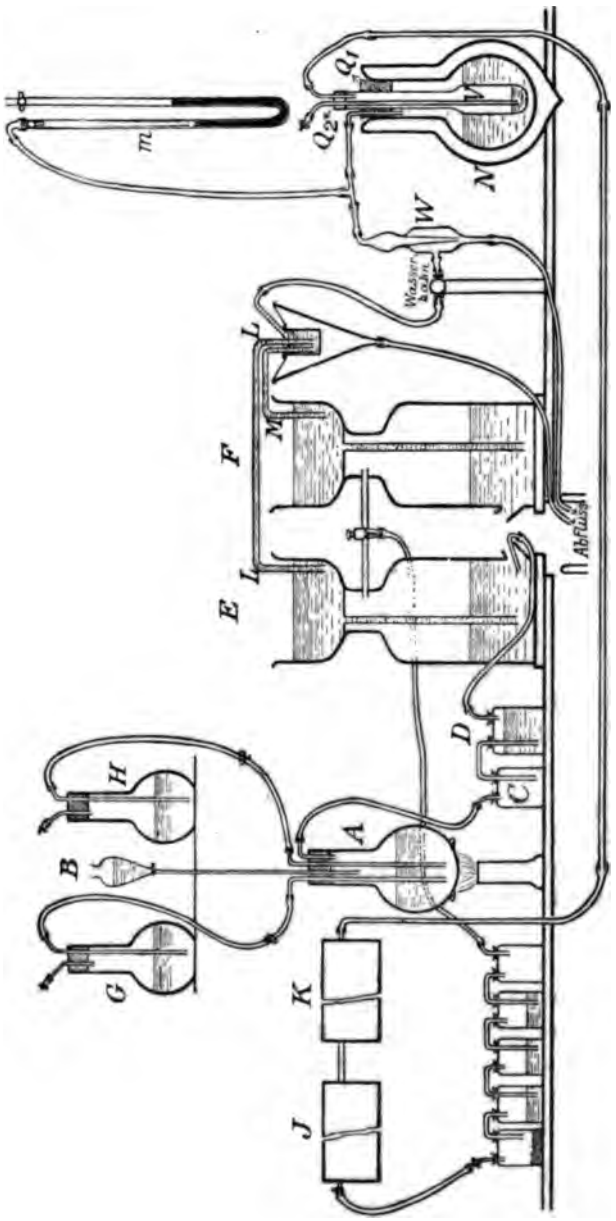


Fig. 1.

und dem P_2O_5 eingeschaltet) dem Verflüssigungsapparat *V* zugeführt. Um den Zufluss des Wasserleitungswassers, das für die Gasometer verwendet wurde, *automatisch* zu reguliren, brachten wir die Heberverbindung *L M* an. Das Niveau in den Gasometeraufsätzen wird durch die Höhe des in einen Trichter eingehängten Becherglases, welches von der Wasserleitung gespeist wird, geregelt.

3. *Zur Verflüssigung wird der Stickstoff* in das unten auf 4 cm Durchmesser erweiterte, ca. 130 ccm fassende Rohr *V* eingeleitet, welches mittels eines weichen Gummistopfens Q_1 in die $2^1/_2$ Liter haltende Dewarflasche *N* eingesetzt ist; lässt man in dieser mit Hülfe einer Wasserluftpumpe *W* unter vermindertem Druck flüssige Luft verdampfen, so kühlt sie sich genügend stark ab, um den in *V* einströmenden Stickstoff zu condensiren. Ist die Dewarflasche mit frisch hergestellter Luft beschickt, so genügt bereits ein Druck von 400—250 mm, um eine kräftige Condensation in *V* herbeizuführen; wenn die Luft infolge der Verdampfung bereits einen grösseren Betrag ihres Stickstoffs, der bekanntlich zuerst abdestillirt, verloren hat, muss der Druck bis auf 150 oder sogar 70 mm reducirt werden. Da die Dichte des flüssigen Stickstoffs 0,791 g/ccm beträgt[1]), lassen sich ungefähr 3—4 Gasometerfüllungen in *V* condensiren. Um *V* zu entleeren, ist in *V* mittels des luftdicht aufgesetzten Gummistopfens Q_2 eine sehr dünnwandige ca. 5 mm weite Glasröhre eingeführt, welche bis auf den Boden reicht, und während der Condensation oben durch einen dünnen Gummischlauch mit Quetschhahn verschlossen ist; hebt man nach Abstellung der Wasserluftpumpe und Herstellung von atmosphärischem Druck in *N* das Condensationsgefäss *V* aus der Dewarflasche heraus, indem der auch während der Condensation ziemlich weich bleibende Gummistopfen Q_1 gelüftet und gehoben wird, so wird durch den bei der Erwärmung von *V* entstehenden Ueberdruck der flüssige Stickstoff aus *V* ausgetrieben; er wird sofort in ein versilbertes, $^1/_4$ Liter haltendes Dewargefäss (von Glasbläser R. Ebermayer in München, Schillerstrasse, hergestellt) eingefüllt, und dies dann mit einem Gummistopfen hermetisch verschlossen. Der in demselben

1) M. W. Travers, Experim. Study of Gases, p. 247. London 1901.

h entwickelnde Stickstoffdampf wird mittels Gummischlauches den gerade in Füllung befindlichen Gasometer zurückgeleitet, mit er nicht verloren geht. Wir haben auf verschiedene eise versucht, den flüssigen Stickstoff aus dem Gefäss *V* zu nehmen, namentlich versuchten wir, durch Einpressen von ckstoffgas oder durch eine in *V* eingeführte elektrisch zu itzende Spirale den nötigen Ueberdruck zu erzielen; wir lten es aber schliesslich für das Bequemste, das ganze Gefäss *V* nt den Gummistopfen aus der Dewarflasche herauszuheben, den verflüssigten Stickstoff abzuzapfen. Wenn man den mmistopfen etwas mit Glycerin einfettet, ist es nicht schwierig, zu lösen; der Zeitverlust, der dadurch entsteht, beträgt r wenige Minuten. Mit Verwendung zweier parallel gealteter Wasserluftpumpen, welche einen Raum von 9 Liter 1 Minute auf 250 mm, in 7 Minuten auf 20 mm leer mpten, waren wir im stande, in $1^1/_4$ Stunden den für 100 ccm ssigkeit nötigen Stickstoff zu entwickeln und zu condenen. Trotz der grossen Geschwindigkeit, mit welcher in sem Falle das Gas durch die Waschflaschen und die Verennungsöfen circulirte, war es genügend trocken und frei Sauerstoff. Eine von Zeit zu Zeit gemachte Gasanalyse f Sauerstoff, welche wir mit Hülfe der Hempel'schen Abptionspipette mit Kupfer in ammoniakalischer Lösung vorhmen, zeigte jedenfalls nur Sauerstoffgehalt von weniger als ! Proc. an. Ausserdem spricht für die Reinheit des erhaltenen ndensationsproductes die Constanz des Siedepunktes der sserklaren Stickstoffflüssigkeit, die auch vor den Spectralparat gebracht im sichtbaren Teil des Spectrums keine beders bemerkenswerten Absorptionsstreifen zeigte; selbst ganz *inge Beimengungen von Sauerstoff* machten sich sofort in der *höhung des Siedepunktes* des Stickstoffs bemerkbar, wie wir i allen Versuchen constatiren konnten.

4. Alle *Temperaturmessungen* wurden anfänglich mit selbst gefertigten Thermoelementen aus Kupfer und Constantandraht[1]) von 0,5 mm Dicke ausgeführt, die in der Stichflamme

1) Bezogen von der Firma Siemens & Halske, von der wir auch einem Jahre ein von der Phys.-Techn. Reichsanstalt geaichtes Thermoment aus gleichem Material erhalten hatten.

mit Silber gelötet waren; nachdem sich gezeigt hatte, dass bei der grossen Reihe von Versuchen (es wurden über 10 einzelne Bestimmungen mit mindestens durchschnittlich 40 bis 150 ccm flüssigem Stickstoff gemacht) der Siedepunkt und Gefrierpunkt constant blieb, nahmen wir für die Bestimmung des Siedepunktes und Erstarrungspunktes Messungen mit dem *Wasserstoffthermometer* vor. Die Verwendbarkeit des Wasserstoffthermometers für diese niedrigen Temperaturen ist bereits von K. Olszewski[1]) und neuerdings von J. Dewar[2]) durch Vergleich der Angaben von Wasserstoff-, Sauerstoff- und Heliumthermometern für den Siedepunkt des Wasserstoffs — 252,5° oder 20,5° der absoluten Temperatur erwiesen worden. Namentlich wenn sich Wasserstoff bei der Messung von tiefen Temperaturen unter geringem Druck befindet, dürfte gegen seine Verwendung für Temperaturen, die oberhalb seines Condensationspunktes liegen, nichts einzuwenden sein. Das Wasserstoffthermometer war ein Thermometer für constantes Volum von der Jolly'schen Form; für die Messung tiefer Temperaturen verdient dieses Gasthermometer vor dem Gasthermometer für constanten Druck den Vorzug, da nach der van der Waals'schen Gleichung der Spannungscoefficient bei gleicher Dichte von der Temperatur unabhängig ist, wenn auch sonst das Callendar'sche[3]) compensirte Gasthermometer für constanten Druck seine Vorteile haben mag. Die Ablesung erfolgte mittels eines Kathetometers an einem unmittelbar neben dem Thermometer aufgehängten Normalmaassstab aus Messing von Breithaupt in Kassel. Der Maassstab war mit einer von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt beglaubigten Normale verglichen worden. Neben dem Thermometer befand sich auch das Barometer, ein neues Balloninstrument von Fuess in Berlin; die Ablesung erfolgte auf $^1/_{10}$, manchmal $^1/_{20}$ mm genau. Es wurden zwei Thermometer (I und II) hergestellt, die aus Jenenser Glas 16 III von Bender & Hobein in München verfertigt waren. Ihre Gefässe hielten 12,90 bez. 15,37 ccm bei 0°, die Röhren, in denen der Meniscus stand, hatten

1) K. Olszewski, Sitzungsber. d. Krakauer Akad. d. Wiss. 14. p. 283—288. 1886.

2) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. 68. p. 44—54. 1901.

3) H. L. Callendar, Proc. Roy. Soc. 50. p. 247. 1891.

0 mm lichte Weite. Die Verbindung des Gefässes mit dem anometer vermittelte eine Capillare von 301 bez. 378 mm änge und 0,6 mm Durchmesser. Es war dies eine für den aschen Ausgleich des Druckes hinreichende Weite: ein Vorersuch hatte uns gezeigt, dass sich durch eine solche Capillare on 300 mm Länge bei Luftfüllung der Druck in 10 Secunden ollständig ausgleicht. Der schädliche Raum über dem Meniscus urde so klein gewählt, als es mit Rücksicht auf die ungestörte Ausbildung des Meniscus möglich erschien. Die Einellung des Meniscus erfolgte auf die Spitze eines Dorns aus unklem Glase. Der schädliche Raum dieser Erweiterung etrug nur 0,118 bez. 0,131 ccm, der Inhalt der Capillaren ,113 bez. 0,159 ccm. Sämtliche Volumina wurden mit Queckilber sorgfältig ausgewogen. Eine von aussen auf das Thermoetergefäss I ausgeübte *Compression* von 700 mm Hg bewirkte ur eine Volumenveränderung von weniger als $^1/_{15000}$ und lieb daher im Folgenden ausser Betracht. Ueber die Verendung des schädlichen Raumes zur Correctur s. u. Die üllung der Thermometer erfolgte mit *elektrolytisch erzeugtem asserstoff*. Derselbe wurde in dem Apparate *A* (Fig. 2) bei einer tromdichte von ca. 0,02 Ampère pro qcm erzeugt. Durch inen Gummischlauch wurde er zu der mit pyrogallussaurem ali gefüllten Flasche *B* geleitet. Von hier an bestanden alle erbindungen aus Glasröhren und Glasfedern, die mit Siegelck luftdicht in die Waschflaschen eingekittet waren.[1]) Auf ie erste Waschflasche folgte eine U-Röhre *C* mit Chlorcalcium, ine Flasche mit Phosphorpentoxyd *D* und endlich eine Glasspirale *S*, die in eine mit flüssiger Luft gefüllte Dewar'sche lasche gehängt werden konnte, sodass jede Feuchtigkeit aus em durchströmenden Gase ausgefroren bez. leichter condenrbare Gase abgeschieden wurden. Nach nochmaligem Passiren ines an der Sprengelpumpe *P* angebrachten Trockengefässes it Phosphorpentoxyd gelangte das Gas in das mit Hülfe des üllröhrchens *F* an die Pumpe angeschmolzene Thermometer. s wurde das erste Thermometer dreimal, das zweite fünfmal it sämtlichen Trockengefässen bis zur Flasche *B* bis zum etallischen Anschlag des Quecksilbers leer gepumpt und

1) L. Holborn u. W. Wien, Wied. Ann. 59. p. 213. 1896.

jedesmal nach dem Evacuiren mit Wasserstoff durchgespült. Um die an der Wand des Gefässes adsorbirten Gase sicherer auszutreiben, waren in dasselbe vor dem Anschlusse an die Pumpe ca. 15 g Quecksilber eingebracht worden, die nach dem erstmaligen Evacuiren durch die Capillare hindurch unter kräftiger Erwärmung herausdestillirt wurden. Ausserdem wurde auch die ganze Röhre *E* stark erwärmt. Um die Wirkung der Sprengelpumpe zu erhöhen und namentlich das Hängenbleiben von kleinen Luftbläschen am Fallrohr zu ver-

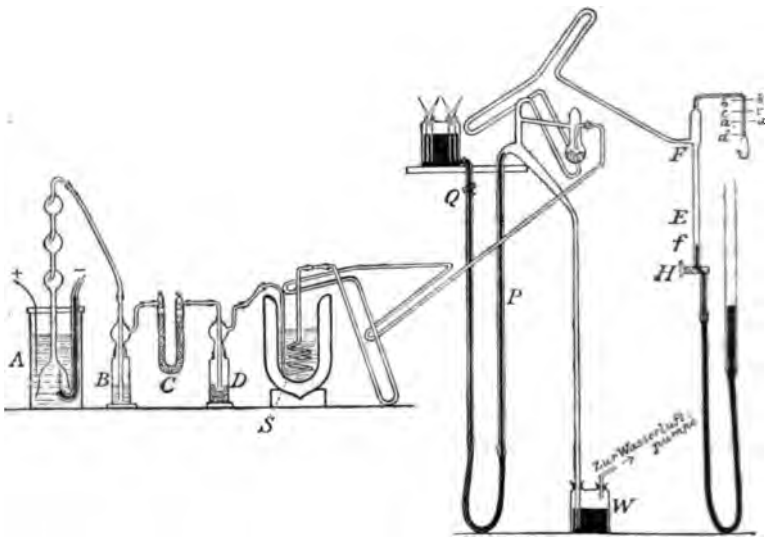


Fig. 2.

hindern, war die Wulff'sche Flasche *W* an eine Wasserluftpumpe angeschlossen. Das Gas strömte langsam (im Verlauf einer Stunde und länger) in das Thermometer; dabei war das letztere bis zur Stelle *f* mit Quecksilber gefüllt. Nach der letzten Füllung wurde dann bei *F* abgeschmolzen. Die Füllung war so bemessen, dass die Thermometer bei 0° einen Druck von 974 mm bez. 955 mm zeigten. Die Länge des Rohres *E* war so gewählt, dass der Hahn *H* auch bei der tiefsten gemessenen Temperatur noch unter Ueberdruck stand. Um die Unsicherheit, die der schädliche Raum mit sich bringt, möglichst zu verkleinern, erfolgte die Berechnung desselben

unter den folgenden Voraussetzungen: Das Thermometergefäss befinde sich bis zum Strich *aa* in der zu messenden Substanz. Von dem Strich *bb* an befinde es sich in Luft. Für die Strecke *aa—bb* wurde dann eine mittlere Temperatur zwischen der der Luft und der zu messenden Substanz angenommen, oder was dasselbe ist, es wurde die Hälfte von *aa—bb*, nämlich *aa—cc* zu dem Thermometergefäss, *bb—cc* zum schädlichen Raume gerechnet. Es ergaben sich dabei folgende Verhältnisse:

	Eispunkt	Siedepunkt des N_2	Schmelzpunkt des N_2
Thermometer I	$cd = 95$ mm	$cd = 95$ mm	$cd = 85$ mm
„ II	$cd = 90$ „	$cd = 90$ „	$cd = 80$ „

Beachtet man in der von Kohlrausch in seinem Lehrbuche p. 153 angegebenen Formel:

$$H_0\left(v + \frac{v'}{1+\alpha t'}\right) = H\left(\frac{v\,.\,(1+\gamma t)}{1+\alpha t} + \frac{v'}{1+\alpha t'}\right),$$

lass sich das Verhältnis der Volumina v — des Gefässes ınd v' — des schädlichen Raumes gemäss obiger Voraussetzung ändert, dass ferner der schädliche Raum zur Zeit der Bestimmung des Druckes H_0 (Eispunkt) eine andere Temperatur hatte als zur Zeit der Beobachtung, so ergiebt sich olgende Gleichung:

$$H_0\left(v_1 + \frac{v_1'}{1+\alpha t_1'}\right) = H\left(\frac{v_2(1+\gamma t)}{1+\alpha t} + \frac{v_2'}{1+\alpha t_2'}\right).$$

Dabei ist:

$_1$ Volumen des Gefässes für den Eispunkt } bei der Temperatur 0°
$_1$ „ „ „ „ „ Punkt t }
robei sich v_2 nur durch die andere Länge des zum Gefäss zu rechnenen Capillarenstückes von v_1 unterscheidet, ohne Rücksicht auf die Wärmeausdehnung),
$'$ Volumen des schädlichen Raumes beim Eispunkt } bei der
$'$ „ „ „ „ „ Punkt t } Zimmertemp.
$= \frac{v_1'}{v_1}$, $k_2 = \frac{v_2'}{v_2}$,
$'$ Temperatur des schädlichen Raumes beim Eispunkt,
„ „ „ „ „ Punkt ,
, Druck beim Eispunkt,
„ „ Punkt t,

α Spannungscoefficient des Wasserstoffs (gleich 0,003 662 5 [1]) [2]),
γ der Ausdehnungscoefficient des Glases (gleich 0,000 021 9 zwischen 0° und −180°).[3])

Zur Berechnung kann man die obige Gleichung umformen in:

$$\frac{H_0}{H} \cdot \frac{v_1}{v_2}\left(1 + \frac{k_1}{1 + \alpha t_1'}\right) - \frac{k_2}{1 + \alpha t_2'} = \frac{1 + \gamma t}{1 + \alpha t} = n$$

und

$$t = \frac{1 - n}{n\alpha - \gamma} = \frac{1}{n} \cdot \frac{1 - n}{\alpha - \frac{\gamma}{n}},$$

Gleichungen, die zur praktischen Berechnung bequemer sind. Die Verhältnisse k_1 und k_2 waren bei unseren Thermometern:

k_1	k_2
Eis- bez. Siedepunkt der Substanz	Schmelzpunkt der Substanz
Für Thermometer I 0,01510	0,01537
„ „ II 0,01637	0,01663

Setzt man in den von Kohlrausch (l. c.) angegebenen Formeln zur Berechnung der Fehler unsere Constanten ein, so erhält man als Fehler in der Temperaturbestimmung bei −200° die Fehler

Unsicherheit	Fehler in C.°
ΔH = 0,1 mm	0,03
ΔH_0 = 0,1 „	0,02
$\Delta \alpha$ = $0{,}0_6 5$	0,025
$\Delta \gamma$ = $0{,}0_5 2$	0,06

($\Delta \gamma$ = Differenz zwischen 0,000 024 nach Holborn u. Wien, l. c. und 0,000 022 nach Baly l. c.)

Δk = 0,0003	0,044

entsprechend 1 cm Unsicherheit in der Länge der Capillaren

$\Delta t'$ = 1°	0,01.

Dabei sind alle Unsicherheiten mit Ausnahme von ΔH und ΔH_0 extrem hoch angenommen. Es wird sich also in

1) Das ist der Wert, den P. Chappuis bei seiner eingehenden Untersuchung des Constantvolumenthermometers ermittelte (Trav. et Mem. du Bureau Internat. **6**. p. 53. 1888); Rapports du Congrès International, Paris 1900. I. p. 131 ff.

2) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **68**. p. 47. 1901.

3) E. C. C. Baly, Phil. Mag. (5) **49**. p. 518. 1900

Virklichkeit kaum ein Fehler $> 0{,}1°$ ergeben. In der That eigen die Angaben des Wasserstoffthermometers und des Thermoelementes auf der beigegebenen Curve eine weit grössere Uebereinstimmung (Taf. V). Thermometer I brach schon bei der . Bestimmung infolge des auf die Capillare durch den Gummitopfen, der die Einführung in einen Recipienten vermittelte, usgeübten Biegungsdruckes. Von da ab wurde Thermometer II erwandt. Der Nullpunkt wurde öfters controlirt und blieb nnerhalb der Ablesegenauigkeit constant.

5. *Zur Bestimmung des Siede- und Gefrierpunktes des Stickstoffs* wurde ein kugeliges unversilbertes Dewarfläschchen on 153 ccm Inhalt, bez. ein cylindrisches von 4 cm innerer Weite und 12 cm Höhe (102 ccm Inhalt) verwendet. Es stand asselbe unter einem grossen Luftpumpenrecipienten, dessen berer Tubus genügend weit war, um das Wasserstoffthermoeter *W*, das an einem längs Holzstativ gleitenden Schlitten efestigt war, einsenken zu können (Fig. 3). Um luftdichten Abchluss zu erhalten, wurde ein Gummistopfen *G* erst mit einer für ie Thermometercapillare passenden Bohrung versehen, glatt n der Mitte auseinander geschnitten, und dann zum Abchluss des Recipiententubus verwendet. Auch bei den Bestimmungen des Siedepunktes wurde sorgfältig darauf geachtet, lass der flüssige Stickstoff so rasch wie möglich unter den Recipienten gebracht und gegen die atmosphärische Luft abeschlossen wurde, damit der Sauerstoff der atmosphärischen uft, der sehr rasch in den flüssigen Stickstoff hineincondenirt, den Stickstoff nicht verunreinigen konnte. Jede solche *Verunreinigung macht sich in der Erhöhung der Siedetemperatur emerkbar.* Für die Bestimmung der Siedepunkte bei niedrigem ruck bot die in der Figur angegebene Aufstellung des Dewaräschchens unter einem Recipienten den Vorteil, dass die entweichenden Stickstoffdämpfe, welche ganz in der Nähe des läschchens nach der Bodenöffnung des letzteren hinströmen, ur Kühlung der Umgebung des Fläschchens ausgenützt werden onnten. Namentlich bei künstlicher Beleuchtung konnte man eutlich die nur etwa 1 cm dicke Schicht des abziehenden tickstoffdampfes beobachten, da der Recipient sich nie so weit bkühlte, dass er sich aussen beschlagen hätte. Durch die ne Hälfte des Stopfens war ein 1 cm weites Rohr *R* ein-

geführt, welches zu einem Heberbarometer führte; durch die andere ging ein dünn ausgezogenes Glasröhrchen *K*, mittels dessen gereinigter und getrockneter Wasserstoff (elektrolytisch oder zum Teil auch aus Zink und Schwefelsäure hergestellt) in den flüssigen Stickstoff eingeleitet werden konnte; diese Maassregel, welche auch Estreicher[1]) für die Bestimmung

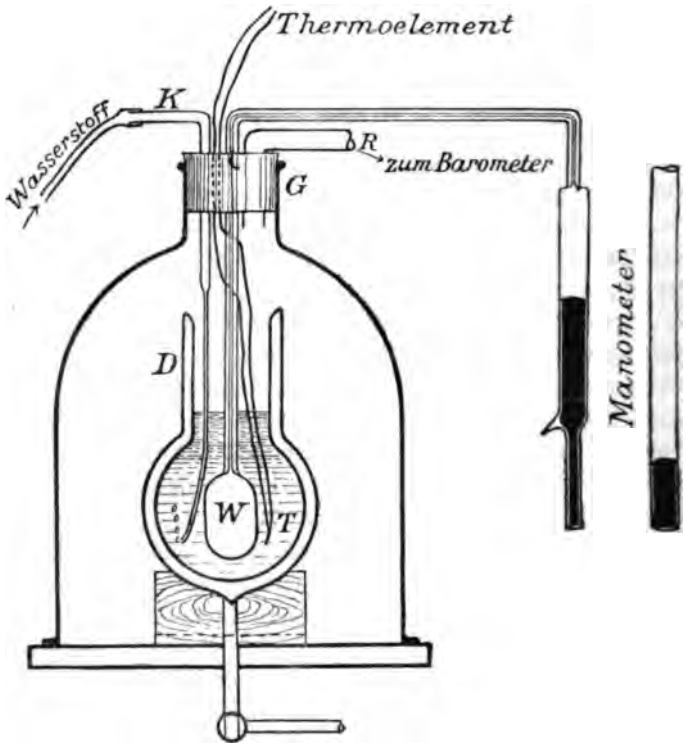


Fig. 3.

der Dampfspannungscurve des Sauerstoffs angewendet worden ist, hatte den Zweck, die *Siedeverzüge* hintan zu halten, welche sich sonst im flüssigen Stickstoff namentlich bei sehr geringen Drucken in hohem Maasse einstellen. Es meint zwar Baly[2]), es genüge zur Vermeidung der Siedeverzüge nur dann der

1) T. Estreicher, Phil. Mag. (5) **40**. p. 454. 1895.
2) E. C. C. Baly, Phil. Mag. **49**. p. 526. 1900.

Wasserstoffstrom, wenn er sehr heftig gehe und vermied daher die Siedeverzüge dadurch, dass er Kupferstückchen in die Flüssigkeit warf. Allein wir fanden, dass dieser Kunstgriff nicht wesentlich besser wirkt, als das Einführen von Wasserstoff, und da letzteres Verfahren erheblich bequemer ist, so wandten wir bei unseren Versuchen in der Regel nur dieses Hülfsmittel an. Im Gegenteil fanden wir bei einigen Versuchen, welche wir eigens anstellten, um den Einfluss der Stärke des durchgeblasenen Wasserstoffstromes zu verfolgen, dass man gerade einen *zu heftigen* Wasserstoffstrom *vermeiden muss.* Man kann nämlich auf diese Weise leicht den Stickstoff unter seine Siedetemperatur abkühlen. Vielleicht ist die Bemerkung Baly's (l. c.), dass die Estreicher'schen Werte für die Siedetemperatur des Sauerstoffs niedriger sind als die Baly'schen, ein Zeichen dafür, dass Estreicher eher zu viel als zu wenig Wasserstoff hindurchgetrieben hatte. Das Einwerfen von Kupferstückchen hat jedenfalls den Nachteil, dass die Wirkung derselben sofort verschwindet, wenn sie sich genügend abgekühlt haben, was ziemlich rasch geschieht. Dass man bei den Messungen der Siedetemperaturen des Stickstoffs nicht mit die Temperatur des Dampfes bestimmen kann, weil seine Wärmeleitungsfähigkeit offenbar sehr gering ist, und ausserdem die dazu erforderlichen Mengen Flüssigkeit sehr erheblich wären, bringt eine wohl zu beachtende Unsicherheit in die Dampfspannungsmessungen. Macht man, um von denselben ein ungefähres Bild zu erhalten, vergleichende Versuche mit Wasser, indem man einerseits die Temperatur des siedenden Wassers, andererseits die des sich daraus entwickelnden Dampfes misst, so ergiebt sich eben die alte Erfahrung, dass die Temperatur des Wassers stets etwas höher ist als die des Dampfes. Die beiden Temperaturen werden aber einander um so näher gleich, *je kleiner die Dampfbläschen sind, die sich im Wasser entwickeln*, gleichgültig, welches Hülfsmittel man anwendet, um solche kleine Bläschen zu erzielen. Durch Einbringen von kleinen, sehr spitzen Carborundumstückchen von $^1/_{20}$—$^1/_6$ mm mittlerem Durchmesser konnte in Wasser der geringste Siedeverzug erhalten werden (bis herab zu 0,2°), während ohne dieselben die Wassertemperatur ohne weiteres mehr als 1° zu hoch war, und auch nach Einwerfen von roten

Tariergranaten, wie sie in dem Beckmann'schen Apparat verwendet werden, noch ein Temperaturüberschuss von 0,6° vorhanden war. Da man in allen diesen Fällen bemerkt, dass ein um so heftigeres *Stossen* im Wasser eintritt, je grösser die Siedeverzüge sind, so gingen wir bei unseren Versuchen mit flüssigem Stickstoff darauf aus, *ein möglichst stossfreies und gleichmässiges Sieden* zu erzielen. Zum Teil trat dieses von selbst ein, indem sich an den Rauhheiten des Dewarfläschchens zahlreiche winzige Bläschen bildeten, und indem das Thermoelement als spitziger Heizkörper wirkte, sodass wir sehr häufig, namentlich bei höherem Druck der Wasserstoffzufuhr gar nicht bedurften, um gleichmässiges und doch lebhaftes Sieden zu erzielen; zum Theil unterstützten wir die Entstehung von kleinen Bläschen durch eingelegte dünne Palladiumdrahtstückchen, die vorher mit Wasserstoff frisch beladen waren und durch Einblasen von Wasserstoff, der in kleinen Bläschen eintreten konnte. Die wesentlichste Garantie dafür, dass nicht besonders störende Siedeverzüge bei unseren Versuchen — namentlich bei den späteren — vorhanden sein konnten, erblickten wir in dem Ausbleiben von grösseren Stössen. Da das Thermoelement alle diese Stösse sofort anzeigte, so konnten wir — hauptsächlich durch Regulirung des Wasserstoffstromes — dafür sorgen, dass diese Siedeverzüge jedenfalls nur sehr klein waren und dass während der Versuche nur sehr geringe, aber sehr rasch sich folgende Siedeverzüge auftraten. Da unmittelbar nach dem Stossen eines mit Siedeverzug siedenden Wassers dessen Temperatur sich der Siedetemperatur nähert, so glaubten wir durch unsere Kriterien noch am sichersten die richtigste Siedetemperatur ermitteln zu können. Selbstverständlich wurde darauf gesehen, dass jede Temperatur einige Minuten constant hielt, wenn der Druck constant gehalten wurde. Die Schwankungen des letzteren konnten ohne grosse Schwierigkeit auf weniger als $^1/_2$—1 mm gebracht werden. Unter Umständen könnte der Wasserstoff als Störung auftreten, nämlich dann, wenn er etwa in dem Stickstoff sich lösen und dadurch dessen Siedepunkt und Gefrierpunkt verändern würde. Es sind indessen die Mengen nur sehr gering (auf ca. 50 ccm flüssigen Stickstoff ca. 100—200 ccm Wasserstoff) und bei unseren ersten

ersuchen, in welchen wir Stickstoff ohne Durchleiten von Wasserstoff zum Erstarren brachten, und in welchen wir mit nem noch $^1/_{100}$ Millivolt angebenden Voltmeter von Siemens Halske die Erstarrungstemperatur maassen, haben wir auch ie andere Erstarrungspunkte beobachtet, als bei den späteren ersuchen, in welchen wir grösstenteils auch dieses Millivoltıeter zur ungefähren Controle mit angeschlossen hatten. Der ɔrdampfte Stickstoff wurde bis zu einem Druck von 150 mm ittels einer Wasserluftpumpe fortgeschafft; für kleinere Drucke urde eine Bianchi'sche Pumpe mit oscillirendem Kolben verendet, die von einem einpferdigen Elektromotor angetrieben urde, und einen Raum von 9 Liter Inhalt in 2 Minuten auf mm leer zu pumpen im stande war. Um den Druck im ecipienten bequem reguliren und längere Zeit constant halten ı können, war an die Saugleitung ein mikrometrisch verstellarer Hahn angeschlossen, durch den Luft in die Pumpenitung eingelassen werden konnte. Das Thermoelement *T*, elches neben dem Wasserstoffthermometer eingeführt war, urde einfach zwischen die beiden Gummistopfenhälften oder wischen Gummistopfen und Glastubus eingeklemmt. Der *Erarrungspunkt* des ganz reinen Stickstoffs ist ein sehr gut ɛfinirter Punkt. Ist der Druck unter dem Recipienten auf ı. 90 mm vermindert, so bildet sich bei weiterer Druck'niedrigung an der Flüssigkeitsoberfläche Stickstoffeis, das zuächst als trübe, schwach blassgraue Masse erscheint und zu oden sinkt. Gleichzeitig entwickelt sich an dem aus dem apillarrohre austretenden Wasserstoffstrom ein dünnes, rohr'tiges Stück von festem Stickstoff, das beim Erschüttern der apillare zu Boden fällt und dann wieder schmilzt. *Die ichte des festen Stickstoffs ist somit grösser als die des flüssigen*, as heisst grösser als 0,791, und zwar wahrscheinlich nicht nerheblich grösser. Bei weiterer Abkühlung des Gemisches as flüssigem und festem Stickstoff tritt allmählich eine volländige Erstarrung des ganzen Gemisches ein. Bei einem ruck von 89 bis 77 mm ist die Füllung in Stickstoffeis verandelt, das weiss aussieht und einen ähnlichen Eindruck acht, wie wässeriger Schnee; flüssiger Stickstoff, welcher bis ım Erstarrungspunkt hin leicht beweglich ist, geht in eine was gallertartig aussehende Masse über, bevor er gefriert.

In der folgenden Tabelle sind die verschiedenen Werte für den Siedepunkt und Erstarrungspunkt angegeben, welche das *Wasserstoffthermometer* ergab.

Spannungscoefficient für Wasserstoff $\alpha = 0{,}003\,662\,5 = \frac{1}{273{,}04}$	Siedepunkt			Erstarrungspunkt		
	Angabe des Wasserstoffthermom.	E.M.K. des Thermoelementes	Druck mm	Angabe des Wasserstoffthermom.	E.M.K. des Thermoelementes	Druck mm
Thermometer II	−195,75	5,029	711,1			
„	−195,98	5,033	711,0	−210,84	5,2364	77
„	−196,03	5,033	711,0			
Thermometer I	−196,08	5,037	710,1			
„	−196,14	5,035	715,5	−210,87	5,2381	75—76
Thermometer II	−196,17	5,036	714,0	−210,35 −210,39	5,2342 5,2351	89
„	−196,21	5,036	715,1	−210,41	5,2351	81
Mittel	−196,05	5,0341		−210,57	5,2356	

Bei *einer* Messung kühlten wir den festen Stickstoff noch weiter ab, indem wir den Druck bis auf 62 mm erniedrigten; das Wasserstoffthermometer zeigte bei diesem Druck −211,65° C. an. Das Thermoelement lieferte in diesem Falle keine brauchbare Angabe mehr, da der *feste Stickstoff ein sehr schlechter Wärmeleiter* ist, was schon Olszewski betont. Der Anblick des Stickstoffs bei dieser Temperatur erinnert an trockenen, weissen Schnee. Eine bestimmte Krystallstructur liess sich nicht ohne weiteres erkennen, wenn auch das Aussehen auf krystallinischen Zustand hinweist.

Der Siedepunkt für reinen Stickstoff ist bereits mehrmals bestimmt worden.[1]) Es fand:

Olszewski[2]) −195,6° C, d. i. 77,4° abs. für atmosphärischen Stickstoff (mit Constantvolumenthermometer),

Baly[3]) −195,5° C., d. i. 77,5° abs. für chemischen Stickstoff (mit Constantdruckthermometer).

1) M. W. Travers, Experim. Study of Gases p. 241.

2) K. Olszewski, Compt. rend. **99.** p. 134. 1884; **100.** p. 350. 1885; Phil. Mag. **39.** p. 200 u. 210. 1895.

3) E. C. C. Baly, Phil. Mag. **49.** p. 528. 1900.

Auf die Differenz zwischen unserem Wert und den Baly'-
hen wird p. 1183 f. näher eingegangen.

Mit Verwendung der Zahlen von Baly, wonach der Siede-
ınkt des chemischen Stickstoffs zwischen 760 mm und 717 mm
ruck um 0,5° sinkt, ergiebt sich aus unseren Werten, die
it dem *Wasserstoffthermometer* gewonnen sind:

— 196,10 bei 714 mm (Fehlerangaben p. 1158),

— 195,57 (77,43 abs.) bei 760 mm.

Als *Erstarrungstemperatur* liefern unsere *Wasserstoffthermo-
ter* den *Mittelwert* — 210,57°, d. i. 62,43[1]) abs. Temperatur.
ür den Gefrierpunkt liegt nur eine Gasthermometerbeobachtung
r, und zwar ist es die erste, die gemacht wurde, nämlich
e von Olszewski (l. c.). Es erwähnt zwar J. Dewar[2]), dass
r Stickstoff bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs
einem klaren farblosen Eis werde, allein wir fanden nirgends,
ss er die Erstarrungstemperatur gemessen hätte. Olszewski
t sie zu — 214° C. gefunden und giebt den Erstarrungs-
uck zu 60 mm an. Da Olszewski, entsprechend den Hülfs-
tteln jener Zeit, nur mit den kleinen Mengen von 5—6 ccm
eriren konnte, dürfte der von ihm ermittelte Wert unserem
genüber nicht ins Gewicht fallen. Wroblewski's (l. c.)
erte, — 203° für die Erstarrungstemperatur bei einem Druck
n 60—70 mm, und — 193° als Siedetemperatur bei 740 mm,
ıd durch *Extrapolation* mittels Thermoelementes erhalten
rden und haben deswegen nur geringes Gewicht.

Wir fanden auch einen anderen Erstarrungs*druck*, nämlich
—90 mm. Es ergab zwar jede einzelne Stickstoffprobe einen
ır bestimmten während des Erstarrens constanten Druck, aber
: Werte für verschiedene Versuche wichen nicht unerheblich
neinander ab. Es scheint, dass geringe Verunreinigungen
ıuerstoff aus der Luft, der beim Abfüllen in den Stickstoff
ıdensirte und eventuell auch durch Undichtigkeit des ent-

1) Wenn man wie gewöhnlich den absoluten Nullpunkt = — 273° C.
ıt statt des für unseren Wert von α folgenden = — 273,04°.

2) J. Dewar, Proc. Roy. Inst. 16. p. 214. 1900.

zweigeschnittenen Gummistopfens (Fig. 3) in den Apparat eindringt, vielleicht sogar im flüssigen Stickstoff sich lösender Wasserstoff) den Erstarrungsdruck ziemlich merklich beeinflussen; die Erstarrungs*temperatur* scheint davon weniger getroffen zu werden. Wir konnten bei fast allen Versuchen constatiren, dass am Schluss einer Versuchsreihe der Siedepunkt des Stickstoffs sich etwas, nämlich um 0,1—0,2° erhöht hatte, auch in dem Falle, wo nur reiner Wasserstoff eingeleitet war und Undichtigkeiten kaum vorhanden gewesen sein können, ohne dass wir die Siedepunktserhöhung auf verschieden tiefes Eintauchen des Thermoelementes zurückführen konnten. Da während des Versuches beigemischter Sauerstoff weniger verdampft als der Stickstoff und da letzterer auf einen doch ziemlich kleinen Bruchteil der anfänglichen Menge verbraucht ist, so wird am Schlusse einer Versuchsreihe eine Verunreinigung durch Sauerstoff procentual wesentlich grösser. Als wir gelegentlich bei einem Versuch nur ca. 10 Proc. flüssigen Sauerstoff zugeführt hatten, erhielten wir selbst bei einem Druck von nur 48 mm noch keine Anzeichen der Erstarrung. Die Temperatur war dabei nur unwesentlich geringer als die des Siedepunktes des reinen Stickstoffs.

5. *Die Dampfspannung des gesättigten Stickstoffs* bei niedrigen Drucken wurde gemessen, indem die zu den einzelnen Drucken gehörigen Siedepunkte bestimmt wurden. Die Anordnung blieb für diese Versuche die gleiche wie für die Bestimmung des Erstarrungspunktes, nur wurde das Wasserstoffthermometer fortgelassen, ein ungespaltener Gummistopfen verwendet, und nur das Thermoelement aus Kupfer-Constantandraht, das durch den Stopfen geführt ist, zur Messung verwendet; die eine Lötstelle des Thermoelementes wurde stets in Vaselinöl oder Petroleum auf Eistemperatur gehalten. Als Gefäss für den Stickstoff diente in diesem Falle bei einigen Versuchen ein kleines unversilbertes cylindrisches Dewarfläschchen von nur 52 ccm Inhalt, bei anderen das kugelige von 153 ccm Inhalt. Die Resultate sind in der Taf. IV graphisch wiedergegeben und zwar geben die Abscissen die Drucke, die Ordinaten die dazu gehörigen elektromotorischen Kräfte des Thermoelementes in Millivolt. Die Spannungen wurden alle nach der Compensationsmethode durch Vergleich mit einem Westonnormalelement

rhalten. Die zu einem Versuch gehörigen Punkte sind durch leiche Bezeichnung gekennzeichnet; zum Teil sind die Punkte iner Versuchsreihe durch gerade Linien verbunden, um das ild übersichtlicher zu gestalten. Besonders hinzuweisen ist uf den Einfluss der Verunreinigungen, welcher sich in den)ampfspannungscurven geltend macht. Die Curven, welche inen erhöhten Siedepunkt zeigten, lassen darauf schliessen, ass die betreffende Stickstoffprobe nicht ganz rein von Verunreinigungen war. Es zeigt sich, wie zu erwarten, dass roben, welche den *höchsten Siedepunkt* ergeben, auch den *efsten Gefrierpunkt* liefern (Siedepunktserhöhung und Gefrierunktserniedrigung). Aus diesen Curven wurde graphisch eine urve interpolirt, welche nach unserer Ansicht die richtige urve der Siedepunkte des Stickstoffs bei niedrigem Druck arstellt. Wir geben statt ihrer die Zahlen wieder. *Um statt er elektromotorischen Kräfte die ihnen entsprechenden Temperaren* angeben zu können, haben wir stets bei den Bestimmungen es Siedepunktes und Erstarrungspunktes mit dem Wasserstoffhermometer auch das Thermoelement im Stickstoff gehabt und onnten so geeignete Fixpunkte für dasselbe erhalten. Ausserem bestimmten wir noch für eine grössere Menge (ca. $^3/_4$ Liter) üssiger Luft die Temperatur mit Wasserstoffthermometer und hermoelement, sowie den Siedepunkt des reinen Sauerstoffs it dem Thermoelement allein. Um letzteren herzustellen, ersuchten wir verschiedene Verfahren. Schliesslich erschien ns die Herstellung aus reinem chlorsaurem Kali mit directer ondensation des aus der letzten Waschflasche kommenden O_2, lso *Vermeidung eines Gasometers* als das Zweckmässigste; mit der empel'schen Sauerstoffanalyse mit Kupfer in ammoniakalicher Lösung konnten wir constatiren, dass der durch Kalilauge, chwefelsäure und Phosphorpentoxyd gereinigte Sauerstoff bis uf mehr als 0,6 Proc. rein war, während die Erzeugung von auerstoff aus chlorsaurem Kali und Braunstein, sowie diejnige aus einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Eisenxyd und selbst die elektrolytische Erzeugung von Sauerstoff)zon!) weniger reine Producte ergab. Die Condensation wurde hnlich bewerkstelligt wie die des Stickstoffs. Die in einer lasretorte auf einmal erhitzte Menge von chlorsaurem Kali ar in keinem Falle grösser als 250 g, was eine Ausbeute von

ca. 50 ccm flüssigen Sauerstoff gab. Nimmt man als Siedepunkt für Sauerstoff die übereinstimmenden Werte von Olszewski und Wroblewski, nämlich $-182{,}4^0$ ($90{,}6^0$ abs.) und interpolirt nach den Messungen von Estreicher (l. c.) und Baly (l. c.), so ergiebt sich daraus für einen Druck von 714,4 mm, bei welchem unser Thermoelement für die Siedetemperatur des flüssigen Sauerstoffs 4,845 Millivolt zeigte, die Temperatur $-182{,}9^0$ ($90{,}1^0$ abs.); trägt man diese Werte, den für die Temperatur einer grösseren Menge flüssiger Luft gefundenen nämlich 4,971 Millivolt entsprechend $-191{,}60^0$ und die oben gefundenen Werte für den Siedepunkt und Erstarrungspunkt des Stickstoffs in ein Coordinationssystem ein, um die Aichcurve für das Thermoelement in dem Intervall von $-182{,}9^0$ bis -211^0 zu erhalten, so ergiebt sich der Linienzug der Taf. V).

Dieselbe zeigt deutlich, wie gut die Angaben des Wasserstoffthermometers mit jenen aus dem Thermoelement übereinstimmen und rechtfertigt jedenfalls, dass wir die Temperaturen für die Dampfspannungen nach dieser Curve interpoliren. Berechnet man die Parabel, welche durch den Sauerstoffpunkt und den Siede- bez. Gefrierpunkt des Stickstoffs bestimmt ist, so fällt dieselbe fast mit der Geraden durch die letzteren beiden Punkte zusammen; einige Punkte der Parabel sind mit $\oplus$ in Taf. IV eingetragen; da die mit dem Wasserstoffthermometer von uns gemessenen Punkte *a*, *b*, *c* genau in eine Gerade fallen, und der Sauerstoffpunkt von den verschiedenen Beobachtern um mehr als $0{,}1^0$ verschieden angegeben wird[1]), sodass derselbe für unsere Untersuchung nicht das Gewicht zu haben scheint wie die Punkte *a*, *b*, *c*, so haben wir in dem Bereiche von $-196{,}05$ bis $-210{,}57^0$ für das Thermoelement eine lineare Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Temperatur angenommen und also eine geradlinige Interpolation angewandt, um die Dampfspannungscurve des Stickstoffs zu erhalten.

1) Vgl. L. Holborn, Ann. d. Phys. 6. p. 254 f. 1901; die Differenzen rühren wohl zum Teil von dem Einfluss der sechsten Decimale von α her, das Holborn zu 0,003665, wir zu 0,0036625 genommen hatte.

Der Temperatur

− 196,05° C.	entspricht	5,0341	Millivolt
− 210,57 „	„	5,2356	„
l. i. 14,52 „	„	0,2015	„
0,072 „	„	0,001	„

Die mit dem Thermoelement gemachten Bestimmungen les Siedepunktes bei mittlerem Druck und des Erstarrungs- unktes ergaben folgende Werte:

Siedepunkte		Gefrierpunkte		Gewicht[1]) für die Bildung des Mittelwertes
Barometerstand	Thermoelement	Erstarrungsdruck	Thermoelement	
mm	Millivolt	mm	Millivolt	
710,1	4,560 × 1,1045	86,5—87,0	4,740 × 1,1045	1
711,7	$4{,}560_5$	86,5—87,0	4,741	1
711,7	$4{,}560_5$	80—81	$4{,}741_5$	1
711,9	$4{,}560_5$	79,2	4,741	1
713,0	4,561	77	4,737	1
714,0	$4{,}559_5$	83	$4{,}739_5$	1
714,8	4,560	81,5	4,739	1
715,1	4,559	89—90	4,739	4
715,1	$4{,}560_5$	89	4,739	4
715,1	$4{,}559_5$	75—76	4,741	1
715,5	$4{,}558_5$	77	4,741	1
715,7	4,559	88	$4{,}739_5$	4
716,4	4,559			
716,4	$4{,}559_5$	Mittel: 86	4,7396 × 1,1045 = 5,2248$_8$ Millivolt d. i. −210,52° C.	
717,2	4,559			
719,0	4,557			
Mittel: 714,5	4,5594 × 1,1045 = 5,0386 Millivolt d. i. −196,17$_6$° C.	wenn die Temperatur mit einem Wasserstoffthermometer mit constantem Volumen gemessen und $\alpha = 0{,}0036625$ gesetzt wird (vgl. oben).		

Für die Dampfspannung bei niedrigen Drucken ergiebt ich durch graphische Interpolation aus den Werten der Taf. IV lgende Tabelle:

1) Da aus dem Gang der Versuche zu sehen war, dass der Erarrungsdruck höher ist, wenn der Stickstoff reiner ist, werden die Einzelerte mit den nebenbezeichneten Gewichten in Rechnung gesetzt, um en Mittelwert zu bilden.

Dampfspannung des gesättigten Stickstoffdampf

Druck in mm Hg	E.M.K. des Thermoelementes in Millivolt	Temperatur	
		Celsiusgrade für $\alpha = 0{,}003\,662\,5$	Absoluter Wert
760	extrapolirt	− 195,67	77,33
714₅	5,0358₆	− 196,17₆	76,82₄
700	5,0382	− 196,34₅	76,65₅
650	5,0465	− 196,94₄	76,05₆
600	5,0558	− 197,58	75,42
550	5,0647	− 198,25	74,75
500	5,0748	− 198,98	74,02
450	5,0857	− 199,77	73,23
400	5,0975	− 200,62	72,38
350	5,1105	− 201,55₄	71,44₆
300	5,1249	− 202,59	70,41
275	5,1332	− 203,19	69,81
250	5,1414	− 203,79	69,21
225	5,1512	− 204,49	68,51
200	5,1611	− 205,20	67,80
180	5,1702	− 205,86	67,14
160	5,1801	− 206,57	66,43
140	5,1911	− 207,37	65,63
120	5,2033	− 208,24₅	64,75₅
100	5,219	− 209,38	63,62
86 ± 4	5,2348₈	− 210,52	62,48
Erstarrungspunkt			

6. *Zur Prüfung der beobachteten Dampfspannungen* die Werte dieser Tabelle zunächst in die Dühring Siedepunktsformel eingesetzt, nach welcher

$$\frac{t' - t_0'}{t - t_0} = q = \text{const.}$$

1) Auch hier ist als absoluter Nullpunkt −273° C. genom gewöhnlich, statt − 273,04 wie er nach den Chappuis'sche suchungen sich ergiebt und wie auch wir ihn bei unseren Unters streng genommen zu Grunde legen müssten (vgl. oben p. 1158

2) U. Dühring, Wied. Ann. 11. p. 163. 1880.

n soll, wenn t_0 und t_0' die Siedetemperaturen zweier Subnzen bei einem bestimmten, aber beliebig gewählten Drucke p_0 d t und t' die Siedetemperaturen derselben Substanzen bei em beliebigen anderen Drucke p bedeuten. Nimmt man als zugssubstanz Wasser und als p_0 den Druck von 760 mm Hg, ist

$$t_0' = -195{,}67^\circ \text{ C. für Stickstoff.}$$
$$t_0 = +100{,}00 \text{ „ „ Wasser}$$

d es ergiebt sich unter Benutzung der Dampfspannungsellen für Wasser von Wiebe und von Regnault-Broch:

$$\text{für } p = 700 \quad q = \frac{196{,}34 - 195{,}67}{373 - 370{,}71} = 0{,}292,$$

$$p = 500 \quad q = \frac{198{,}98 - 195{,}67}{373 - 361{,}67} = 0{,}292,$$

$$p = 400 \quad q = \frac{200{,}62 - 195{,}67}{373 - 355{,}95} = 0{,}290,$$

$$p = 300 \quad q = \frac{202{,}59 - 195{,}67}{373 - 348{,}97} = 0{,}288,$$

$$p = 200 \quad q = \frac{205{,}20 - 195{,}67}{373 - 339{,}48} = 0{,}284,$$

$$p = 100 \quad q = \frac{209{,}38 - 195{,}67}{373 - 324{,}70} = 0{,}284,$$

$$p = 86 \quad q = \frac{210{,}52 - 195{,}67}{373 - 321{,}66} = 0{,}289,$$

so in der That eine solche Constanz, wie sie nach dem Verlten der bereits genauer untersuchten Flüssigkeiten bei der ührin g'schen Formel nicht besser zu erwarten ist.

Eine strengere Prüfung ermöglicht wohl die Ramsayoung'sche[1]) *Beziehung zwischen den Siedepunkten zweier Subnzen,* da sich die Ramsay-Young'sche Formel in sehr alen Fällen als zutreffend erwiesen hat, sodass Baly[2]) sogar f Grund derselben aus *zwei* beobachteten Dampfspannungen

1) W. Ramsay u. S. Young, Phil. Mag. **21.** p. 33. 1886; vgl. ch W. Nernst, Theoretische Chemie p. 315. 2. Aufl.

2) E. C. C. Baly, Phil. Mag. **49.** p. 527. 1900.

des Stickstoffs die Siedetemperaturen für Drucke zwischen 717,0 und 2812,0 mm Hg berechnet hat. Bezeichnen T_a' und T_b' die absoluten Siedetemperaturen zweier Substanzen A und B bei ein und demselben Druck, T_a und T_b die absoluten Siedetemperaturen der nämlichen Substanzen bei einem anderen, aber wieder für die beiden gleichen Druck, so ist nach Ramsay-Young:

$$\frac{T_b}{T_a} = \frac{T_b'}{T_a'} + c(T_a - T_a'),$$

wo c eine für A und B constante Grösse bedeutet.

Trägt man also die absoluten Siedetemperaturen T_a als Ordinaten, die Verhältnisse T_b/T_a als Abscissen auf, so muss die dadurch definirte Curve eine gerade Linie sein. Wir nahmen als Vergleichssubstanz (A, T_a) wiederum Wasser und erhielten in der That für das Druckintervall von 760—120 mm eine überraschend gute Annäherung der Curve an eine gerade Linie; von 120 mm ab bis zum Erstarrungsdruck jedoch nimmt die Curve plötzlich einen sehr stark gekrümmten Verlauf.

Für die Punkte, welche dem Druckintervall von 760 bis 300 mm angehören, wird die Constante $c = 0{,}000\,233$, für die Punkte im Intervall von 300—120 mm wird $c = 0{,}000\,226$.

Zieht man Gerade G_1 bez. G_2, welche sich an die Punkte im ganzen Intervall von 760—120 mm möglichst gut anschliessen, so wird $c = c_1 = 0{,}000\,228_2$ bez. $c = c_2 = 0{,}000\,230_2$, je nachdem man die Gerade näher an die Punkte des Intervalles des geringeren (250—120 mm) bez. höheren Druckes 760—250 mm) legt. Würde man den Siedepunkt und Erstarrungspunkt (Tab. p. 1169) durch eine Gerade G_3 verbinden, die nun aber *ausserhalb aller Punkte* zu liegen käme, so würde $c_3 = 0{,}0002556$.

Das beste Bild von den Abweichungen, welche die beobachteten Werte gegenüber den aus der Ramsay-Young'schen Formel sich ergebenden zeigen, erhält man, wenn man die Beobachtungswerte jenen gegenüberstellt, welche sich aus den Ramsay'schen Graden G_1, G_2 und G_3 ergeben, indem man aus der Zeichnung die Verhältnisse T_b/T_a absticht und mit den aus den Tabellen entnehmbaren Werten T_a für Wasser multiplicirt. Die folgende Tabelle enthält diese Zahlen.

Dampfdrucke und ihre Aenderung mit der Temperatur.

k [g	Beobachtet		Berechnet: Aus Ramsay-geraden G_1		Berechnet: Aus Ramsay-geraden G_2		Berechnet: Aus Ramsay-geraden G_3	
	T_b° C.	$\frac{\Delta p \text{ mm Hg}}{\Delta T \text{ Grad}}$	T_b° C.	$\frac{\Delta p \text{ mm Hg}}{\Delta T \text{ Grad}}$	T_b° C.	$\frac{\Delta p \text{ mm Hg}}{\Delta T \text{ Grad}}$	T_b° C.	$\frac{\Delta p \text{ mm Hg}}{\Delta T \text{ Grad}}$
	(−195,67)		−195,673		−195,673		−195,652	
	(−195,78)		−195,778		−195,778		−195,788	
	(−196,00)	89,3	−195,999	90,1	−195,999	89,35	−195,990	86,75
	−196,176		**−196,176**		**−196,176**		**−196,176**	
15		86,5		87,1		86,6		84,6
	−196,345		−196,339		−196,345		−196,345	
75		83,5		84,6		84,6		82,0
	−196,944		−196,930		−196,936		−196,954	
25		79,00		79,5		80,0		77,05
	−197,58		−197,559		−197,561		−197,604	
75		74,1		74,36		73,56		71,7
	−198,25		−198,232		−198,241		−198,301	
25		68,7		69,5		69,0		67,0
	−198,98		−198,952		−198,966		−199,047	
75		63,16		63,7		64,0		61,8.
	−199,77		−199,737		−199,747		−199,856	
25		59,7		58,44		58,66		56,9
	−200,62		−200,593		−200,600		−200,735	
75		53,16		52,9		52,7		50,9
	−201,554		−201,538		−201,549		−201,718	
25		48,2		48,4		48,36		47,1
	−202,59		−202,571		−202,583		−202,779	
75		41,7		40,80		40,75		39,6
	−203,786		−203,797		−203,811		−204,040	
25		35,3		35,24		35,00		34,1
	−205,20		−205,223		−205,240		−205,510	
90		30,5		31,18		31,12		30,4
	−205,86		−205,865		−205,883		−206,168	
70		28,1		28,12		27,90		27,1
	−206,57		−206,576		−206,600		−206,906	
50		25,1		25,3		25,28		24,5
	−207,37		−207,367		−207,392		−207,722	
30		22,87		22,81		22,58		22,0
	−208,245		−208,244		−208,278		−208,632	
10		17,6		19,67		19,63		19,18
	−208,765		−208,739		−208,770		−209,137	
	−209,38		−209,261		−209,297		−209,677	
	−209,69	(11,6 ± 3,5)	−209,546	(17,1)	−209,581	(17,04)	−210,042	(16,68)
98								
	−210,06		−209,884		−209,873		−210,270	
	−210,52		−210,08		−210,12		−210,52	

Ausser den Siedetemperaturen sind in derselben noch die Verhältnisse $\Delta p/\Delta T$ für verschiedene Drucke eingetragen, da gerade diese Grösse in der Clapeyron'schen Formel eine entscheidende Rolle spielt.

Man sieht aus diesen Zahlen, dass die beobachteten Siedetemperaturen sich sehr gut in die Ramsay-Young'sche Formel einfügen lassen. In dem Intervall von 760—110 mm ist für die Gerade G_1 die Maximalabweichung zwischen beobachteten und berechneten Werten nur 0,03°, für die Gerade G_2 nur 0,04°. Die Abweichungen, welche sich im Druckintervall von 110 bis 86 mm ergeben, erscheint uns darin begründet, dass die Ramsay-Young'sche Formel nicht mehr zutrifft, wenn der Siedepunkt eines Körpers sich seinem Erstarrungspunkte nähert. Denn auch bei den anderen Substanzen zeigt sich, dass diese empirisch festgestellte Formel nur eine Annäherung darstellt, wie sich aus den zahlreichen Beispielen der Ramsay-Young'schen[1]) Arbeit ergiebt. Namentlich sei hier auf das Beispiel der Essigsäure (l. c. p. 45) hingewiesen, deren Siedepunkt bei niedrigen Drucken nach der Beobachtung um 0,3° tiefer liegt als der nach der Ramsay-Young'schen Formel aus dem Vergleich mit Wasser ermittelte Wert (vgl. später p. 1182). Der Siedepunkt für Aethylalkohol weicht bei 10 mm Druck (l. c. p. 1184) sogar um 0,8° von den beobachteten ab. Uebrigens würde auch aus der Annahme, dass in unseren Beobachtungen nur der Siedepunkt und Gefrierpunkt des Stickstoffs richtig wäre, und die Ramsay-Young'sche Formel in dem dazwischen liegenden Intervall streng gültig bliebe, sich zwischen den aus ihr interpolirten und den beobachteten Werten nur eine Maximalabweichung von 0,6° ergeben.

Dass sich unsere beobachteten Werte zwischen 760 mm und 110 mm sehr gut an die Dühring'sche und die Ramsay'sche Siedepunktsformel anschliessen, erscheint uns eine wesentliche Stütze für die Annahme, dass wir bei den Beobachtungen nicht erheblich durch *Siedeverzüge* gestört waren. Ferner machen sie es wahrscheinlich, dass auch der aus unseren Beobachtungen extrapolirte Wert für den Siedepunkt des Stickstoffs bei 760 mm nämlich — 195,67° C. richtig ist. Der

1) W. Ramsay u. S. Young, Phil. Mag. (5) **21**. p. 34—51. 1886.

tzen, den wir aus der Ramsay'schen Formel ziehen zu nnen glauben, besteht in einer Ausgleichung unserer Beobtungswerte. Macht man von ihr Gebrauch, um Unregelssigkeiten in den ersten Differenzen der Siedetemperaturen szugleichen, so ergiebt sich folgende Dampfspannungstabelle s Stickstoffs (vgl. p. 1176), welche wir auf Grund unserer Beachtungen als definitiv betrachten. Die Temperaturen geben wir r auf drei Decimalstellen an, obwohl natürlich höchstens die eite Decimale absolut genommen richtig sein wird, weil für Berechnung der Grösse dp/dT und ihrer Aenderung die tte Decimale noch von wesentlichem Einfluss ist. Neben n Werten von $dp/dT = \Delta p/\Delta T$, welche sich durch Rechng aus den benachbarten p und t ergeben, sind jene Werte gegeben, welche aus der Dampfspannungscurve mittels Tantenconstruction erhalten wurden, um die Genauigkeit beider rechnungsarten zu veranschaulichen.

Nach der Dampfspannungstabelle, welche Baly (l. c.) für ickstoff bei hohem Druck angegeben hat, wäre

$$\frac{dp}{dT} = 86 \frac{\text{mm Hg}}{\text{Grad Cels.}} \text{ bei } 788 \text{ mm Druck.}$$

$$\frac{dp}{dT} = 92 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad 783 \quad \text{„} \quad \text{„}$$

$$\frac{dp}{dT} = 100 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad 831 \quad \text{„} \quad \text{„}$$

Es würde also in der Nähe von 760 mm der Baly'sche ert um 5 Proc. von dem unsrigen abweichen. Da wir anhmen zu können glauben, dass unsere Werte für $\Delta p/dT$ ischen 700 und 600 mm Druck auf 1 Proc. genau sind, so wohl der Baly'sche Wert zu klein ermittelt. Bildet man der Baly'schen Dampfspannungstabelle das Dampfdruckfälle auch für die höheren Drucke, so zeigen sich in dessen ng ziemliche Unregelmässigkeiten. Als *definitive Siedepunkte* s auf mindestens 0,3 Proc. reinen Stickstoffs glauben wir f Grund unserer zahlreichen Versuche

$-196{,}17°$ C. (76,87° abs.) $\pm$ 0,05 bei 715 mm Druck,
$-195{,}67°$ C. (77,37° abs.) $\pm$ 0,05 „ 760 „ „

d als *definitiven Erstarrungspunkt*

$-210{,}52°$ C. (62,52° abs.) $\pm$ 0,2 bei 86 $\pm$ 4 mm Druck

Definitive Dampfspannungstabelle des chemischen Stickstoffs.

Druck p in mm Hg	Temperatur		$\frac{\Delta p}{\Delta T}$	$\frac{dp}{dT}$ durch Tangenten-construction ermittelt
	t Celsiusgrade für $\alpha = 0{,}0036625$	Absoluter[1]) Wert T		
760	−195,67₃	77,33	91,0	89,8
750	−195,77₈	77,23	90,4	—
730	−195,99₈	77,00	89,3	—
715	−196,17₀	76,83	87,8	88,6
700	−196,34₅	76,65₆	86,4	84,5
650	−196,93₆	76,06₄	82,3	83,2
600	−197,56₀	75,44	76,7	75,5
550	−198,24₁	74,76	71,4	69,2
500	−198,97₀	74,03	66,3	64,8
450	−199,75₀	73,25	61,3	61,1
400	−200,60₅	72,39₅	56,0	54,7
375	−201,06₅	71,93₅	53,2	51,6
350	−201,54₀	71,46	50,7	50,9
325	−202,05₈	70,95	48,1	48,4
300	−202,58₀	70,42	45,5	45,4
275	−203,15₀	69,85	41,1	41,4
250	−203,79₇	69,20	38,2	36,9
225	−204,47₀	68,53	35,6	35,4
200	−205,20	67,80	31,9	31,3
180	−205,86₅	67,13₅	29,1	—
160	−206,57₅	66,42₈	26,6	—
150	−206,94₅	66,05₈	25,3	25,4
140	−207,36₇	65,63	23,9	23,8
130	−207,79₃	65,21	22,5	22,2
120	−208,24₅	64,75₅	20,3	20,1
110	−208,77	64,23	18,1	17,7
100	−209,35₂	63,65	15,5	15,0
95	−209,68₅	63,31₅	14,1	—
90	−210,06	62,94	—	(11,8)
86 ± 4	−210,52 Erstarrungs-punkt	62,48	—	(7,3)

1) Auch hier ist, weil üblich, als absoluter Nullpunkt einfach −273° C. gesetzt statt des bei unseren Messungen sich ergebenden Wertes −273,04° C.

ngeben zu können, wenn das Constantvolumen-Wasserstoff-hermometer als Temperaturmesser dient (vgl. unten p. 1184) nd als absoluter Nullpunkt $-273{,}04^\circ$ C. angenommen wird rgl. p. 1158).

7. *Aus der allgemeinen van der Waals'schen Gleichung*:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\vartheta$$

lgt, dass *bei gleichen reducirten Siedetemperaturen*

$$\left(\text{reducirte Siedetemperatur} = \frac{\text{absolute Siedetemperatur}}{\text{kritische Temperatur}}\right)$$

ir *alle Substanzen die reducirten Dampfdrucke*

$$\left(= \frac{\text{Dampfdrucke}}{\text{kritischen Druck}}\right)$$

ein sein müssen. Nach der Prüfung dieser Folgerung durch n der Waals, Young[1]) und anderen trifft dies Gesetz cht in dieser Allgemeinheit zu; da jedoch seine Gültigkeit r bestehen kann, so lange die van der Waals'sche Grundnahme zutrifft, dass Flüssigkeit und Dampf stets dieselbe olecularconstitution besitzen, dass also nicht etwa bei einer eränderung der Substanz Molecülassociationen oder Dissociationen eintreten, so sind die Abweichungen, die man bemerkt hat, sehr verständlich, denn nur wenige Substanzen werden während des Verdampfens ihren Molecularzustand beibehalten. Am ehesten wäre von den schwercoerciblen Gasen ein Verhalten zu erwarten, wie es die van der Waals'sche Gleichung angiebt und namentlich Stickstoff und Sauerstoff zeigen auch bei tiefen Temperaturen so geringe Abweichungen vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz[2]), dass die Frage ich aufdrängt, ob nicht für sie das van der Waals'sche esetz zutrifft. Wir berechneten daher für Wasser- und Sauertoff auf Grund unserer Untersuchungen und der Wiebe'schen nd Broch'schen Tabellen für die Spannkraft des Wasserampfes und der Estreicher'schen[3]) Werte für die Dampf-

1) S. Young, Phil. Mag. **33**. p. 153. 1892; **34**. p. 505. 1892. Vgl. uch W. Nernst, Theoretische Chemie. 2. Aufl. p. 230.

2) J. Dewar, l. c. u. Chemical News **85**. p. 73—75. 14. Febr. 1902.

3) T. Estreicher, l. c. und M. W. Travers, Experimental Study of ases, p. 240. 1902; wir bevorzugen die Estreicher'schen Werte, da , wie wir, zur Temperaturmessung das Constantvolumen-Wasserstoffermometer benutzte

spannung des Sauerstoffs zu bekannten Drucken p die reducirten Siedetemperaturen ϑ und ordneten die Dampfdrucke nach den reducirten Siedetemperaturen. Wenn nun auch die Zahlen für correspondirende reducirte Dampfdrucke nicht ihrem absoluten Betrage nach gleich sind, zumal die kritischen Drucke nicht sehr genau ermittelt sind, so ist doch auf Grund der van der Waals'chen Gleichung zu erwarten, dass *bei gleichen reducirten Siedetemperaturen zweier Substanzen das Verhältnis der entsprechenden Dampfdrucke eine constante Grösse ist beide Substanzen*, da ja bei gleichen reducirten Siedetemperaturen für zwei Substanzen

$$\frac{p}{p_k} = \frac{p'}{p_k'}, \quad \text{also} \quad \frac{p}{p'} = \frac{p_k}{p_k'} = \text{constant}$$

sein muss, wenn p und p' correspondirende Drucke und p_k und p_k' die kritischen Drucke für beide Substanzen sind. Das Resultat der Berechnung ist in der folgenden Tabelle (p. 1179) dargestellt. Als kritische Daten wurden angenommen

für Stickstoff[1]) $T_k = 127°$ abs. Temp. $p_k = 26600$ mm Hg Druck,
„ Sauerstoff[2]) $T_k = 154°$ „ „ $p_k = 44080$ „ „ „
„ Wasser[3]) $T_k = 637°$ „ „ $p_k = 200$ Atmosphären.

Es lehrt die nachstehende Tabelle, dass für Sauerstoff und Stickstoff bei gleichen reducirten Siedetemperaturen das Verhältnis der Drucke nahezu constant ist, während sich zwischen Wasser und Stickstoff erhebliche Differenzen ergeben. Aus dem Gang der Constanten würde zu schliessen sein, dass bei niedrigem Druck die Dampfspannung des Stickstoffs im Verhältnis zu der des Sauerstoffs etwas zu niedrig ist; es würden demnach in Stickstoff allenfalls bei niedrigem Drucke Associationen von Molecülen stattfinden können, wenn auch nur in unerheblichem Maasse. Die correspondirenden reducirten Drucke stimmen für Stickstoff und Sauerstoff unvergleichlich besser überein als die für Wasser und Stickstoff.

8. *Berechnung der Verdampfungswärme des reinen Stickstoffs.* Nachdem in der jüngsten Zeit Dewar[4]) das specifische

1) L. Dressel, Lehrbuch der Physik 1. p. 314. 1900.
2) M. W. Travers, l. c. p. 247.
3) H. Landolt und R. Börnstein, Tabellen 2. Aufl. p. 90.
4) J. Dewar, Chemical News 85. p. 73—75. 1902.

Siede-temperatur ϑ	Druck p mm	Druck $\pi = \frac{p}{152\,000}$	p Stickstoff / p Wasser	Druck p mm	Druck $\pi = \frac{p}{26\,600}$	Druck p mm	Druck $\pi = \frac{p}{44\,080}$	p Sauerstoff / p Stickstoff
0,4900	—	—	—	(84)	0,003 16	107	0,002 42	1,27
0,495	—	—	—	90	—	120	—	1,33
0,5000	72	0,000 474	1,37	98	0,003 69	134	0,003 05	1,36
0,5050	85$_5$	—	1,26	108	0,004 06	151	—	1,40
0,5100	101	0,000 665	1,19	120	0,004 51	169	0,003 84	1,41
0,5150	—	—	—	134	—	189	—	1,41
0,5200	137	0,000 901	1,09	149	0,005 04	210	0,004 77	1,41
0,5250	—	—	—	166	0,006 24	233	—	1,40
0,5300	184	0,001 21	0,995	183	0,006 88	257	0,005 84	1,40$_5$
0,5400	244	0,001 61	0,923	225	0,008 46	311	0,007 06	1,38
0,5450	279	0,001 84	0,895	249$_5$	0,009 38	341	0,007 74	1,36$_5$
0,5500	318	0,002 10	0,865	275	0,010 3$_5$	372	0,008 44	1,35
0,5550	362	0,002 38	0,831	303	0,011 4$_0$	404	0,009 17	1,33
0,5600	412	0,002 71	0,805	332	0,012 4$_3$	440	0,009 99	1,32$_5$
0,5650	466	0,003 07	—	—	—	480	0,010 9	—
0,5700	529	0,003 48	0,760	401	0,015 1	524	0,011 9	1,30$_5$
0,5750	597	0,003 93	0,733	438	0,016 5	576	0,018 0	1,31
0,5800	669	0,004 40	0,716	478$_5$	0,018 0	632	0,014 3	1,32
0,5850	750	0,004 94	0,694	520	0,019 5$_5$	690	0,015 6	1,32$_5$
0,5900	—	—	—	563	0,021 2	754	0,017 1	1,34
0,5950	—	—	—	611	0,023 0	—	—	—
0,6000	—	—	—	662	0,024 8	—	—	—
0,6050	—	—	—	714	0,026 8$_2$	—	—	—
0,6100	—	—	—	766	0,028 8	—	—	—

Volumen des gesättigten Stickstoffdampfes experimentell bestimmt hat und durch unsere Versuche $\Delta p / \Delta T$ bei 760 mm auf ca. 1 Proc. genau festgestellt ist, so lässt sich die Verdampfungswärme des reinen Stickstoffs nach der Clapeyron'schen Formel

$$r = T(v_1 - v_2) \cdot \frac{dp}{dT}$$

bestimmen. Es ist das specifische Volumen [1]) des flüssigen Stickstoffs

$$v_2 = \frac{1}{0{,}791} = 1{,}265 \frac{\text{ccm}}{\text{g}}$$

das specifische Volumen des gesättigten Stickstoffdampfes [2])

$$v_1 = \frac{256{,}83}{90{,}5} \times 77{,}33 = 219{,}5 \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

Drückt man $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ in $\left[\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2 \text{ Grad Celsius}}\right]$ aus und nimmt man als Wärmeeinheit die 15 Gradgrammcalorie, so wird das mechanische Wärmeäquivalent [3])

$$A = 427 \text{ g gew.} \times \text{m} = 419 \times 10^5 \text{ Erg}$$

und es ergiebt sich als Verdampfungswärme des reinen Stickstoffs bei seinem normalen Siedepunkt für $p = 760$ mm

$$r = 77{,}33\,(219{,}5 - 1{,}3) \times 91 \times 3{,}183 \times 10^{-5} = 48{,}9 \text{ (15° cal.)}.$$

Für sehr sauerstoffreiche Luft hat U. Behn [4]) 50,8 Calorien gefunden, es würde demnach die Verdampfungswärme des Stickstoffs etwas kleiner sein, als die des Sauerstoffs. Macht man *die Annahme*, dass die specifischen Volumina des gesättigten Stickstoffdampfes in dem Intervall von 62° bis 77° abs. aus dem von Dewar direct gemessenen Wert von 256,83 bei 760 mm Druck und 90,5° abs. nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz berechnet werden können und setzt man für das specifische Volumen der Flüssigkeit den oben angegebenen Wert ein, so lässt sich auf Grund unserer Dampfspannungstabelle die Verdampfungswärme des reinen Stickstoffs bis zu 150 mm Druck mit einer Genauigkeit von ca. 1 bis 3 Proc. berechnen. Die Anwendung des Gasgesetzes dürfte kaum einen

1) M. W. Travers, l. c. p. 247.
2) J. Dewar, l. c.
3) M. Planck, Thermodynamik, p. 133.
4) U. Behn, Ann. d. Phys. 1. p. 274. 1900.

seren Fehler hervorbringen, da sich durch die Dewar'-
n Messungen (l. c. p. 119) ergeben hat, dass das Sauer-
- und Stickstoffgasthermometer bis zu ihren Siedetempera-
n hinab die gleichen Werte wie das Helium- und Wasser-
thermometer liefern, und dass das specifische Volumen des
ttigten Sauerstoffdampfes bei dessen normaler Siedetempera-
nur um $231{,}8 - 225{,}8 = 6{,}0 \frac{ccm}{gr}$, das ist nur 2,6 Proc.
ier ist als der nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen
tz aus der normalen Gasdichte des Sauerstoffs bei 0° und
mm berechnete Wert.[1]) Es ergiebt sich nach der Clapey-
schen Formel für die Verdampfungswärme des reinen Stick-
s bei niedrigen Drucken p folgende Tabelle, wenn v_1 durch
Formel

$$v_1 = \frac{256{,}83 \times 760}{90{,}5} \cdot \frac{T}{p} \frac{ccm}{g}$$

chnet wird.

Verdampfungswärme des Stickstoffs.

ick Hg	Temperatur absol.	Specifisches Volumen des Dampfes $v_1 \left[\frac{ccm}{g}\right]$	Verdampfungswärme r [15° Cal.]	Für *äussere* Arbeit verbrauchte Wärme	Für *innere* Arbeit verbrauchte Wärme
0	77,38	219,5	48,9	5,27	43,6
0	77,00	227,4	49,51	—	—
0	75,44	271,1	49,7	5,15	44,5
0	74,03	319,3	49,7	5,06	44,6
0	72,40	390,3	50,2	4,95	45,2
0	70,42	506,2	51,5	4,82	46,7
0	69,2	596,9	50,1	4,74	45,4
0	67,80	731,0	50,2	—	—
0	67,13	804,2	49,9	4,60	45,3
0	66,78	847,1	50,5	—	—
0	66,05	949,6	50,45	4,53	45,9
0	64,75	1163,6	48,64	4,44	44,2
0	63,65	1372	43,1	4,37	38,7
0	62,94	1508	35,6	4,32	29,3

1) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **68.** 1901; Chem. News **83.** p. 97. **85.** p. 74. 1902.

Es würde demnach die Verdampfungswärme des Stickstoffs und zwar sowohl die gesamte als die innere latente Dampfwärme mit sinkender Temperatur erst anwachsen, ein Maximum zwischen 400 mm und 150 mm erreichen, um dann sehr rasch abzunehmen. Die Schwankungen in den einzelnen Werten sind durch den grossen Einfluss der nur schwer bestimmbaren Grösse εF verursacht. Man sieht aber aus der Tabelle, dass wünschenswert die Untersuchung der Verdampfungswärme des Stickstoffs in der Nähe seines Erstarrungspunktes besonderes Interesse verdient. Sie dürfte über die oben erwähnten p. V. T.-Abweichungen bezüglich der Ramsay'schen Formel einen Aufschluss geben. Der eine von uns ist zur Zeit damit beschäftigt, diese Grösse experimentell zu bestimmen. Ihr abnormes Verhalten wie das des Stickstoffs wäre, ist bei der Temperatur bereits bekannt.[1])

Die Kenntnis der Verdampfungswärme des reinen Stickstoffs ermöglicht nun die bereits oben (p. 1167) erwähnte Aufgabe, diese bei verschiedenen Stickstoffproben Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung parallel aufeinander quantitativ näher zu verfolgen. Fasst man nämlich z. B. Luft als *Lösung von Sauerstoff in Stickstoff* auf, und wendet man die allgemeine van't Hoff'sche Formel für die Siedepunktserhöhung[2]), welche ein Molecül des gelösten Stoffs (Sauerstoff) in 100 g des Lösungsmittels (Stickstoff) hervorruft, auf unseren Fall an, so wird nach van't Hoff

$$t - T_0 = \frac{0{,}0198 \times T_0^2}{r},$$

$$t - T_0 = \frac{0{,}0198}{48{,}9} \times 77.33^2 = 2.44^0$$

1) W. Ramsay u. S. Young, Zeitschr. f. Physikal. Chem. 1. p. 256. 1887.

2) M. Planck, Thermodyn. p. 233. 1897 und F. Kohlrausch, Lehrbuch der pr. Phys., 9. Aufl., p. 170. 1901. Der Dampf eines Gemisches von Sauerstoff und Stickstoff enthält nach E. C. Baly, Phil. Mag. 49. p. 519. 1900 einen sehr viel kleineren Procentgehalt an Sauerstoff als die Flüssigkeit, sodass die Dampfspannung des Sauerstoffs im Dampfe angenähert gleich der Flüssigkeit werden kann, solange die Flüssigkeit nicht mehr als [illegible] Proz. Sauerstoff enthält.

bei 760 mm Druck; das wäre also die Siedepunktserhöhung, welche 32 g Sauerstoff in 100 g Stickstoff hervorbringen. Es würde daraus

für 1 g Sauerstoff in 100 g Stickstoff 0,0768° Siedep.-Erhöhung

folgen. Nehmen wir an, wir hätten bei unseren Versuchen Stickstoff gehabt, der im Maximum 0,5 Proc. Sauerstoff enthielt, so würde das eine Siedepunktserhöhung von 0,038° geben, also eine Unsicherheit liefern, die kleiner ist als die oben angegebene Fehlergrenze, die wir bereits vor der Berechnung der Siedepunkteserhöhung angenommen hatten. Es lässt sich diese Auffassung der flüssigen Luft als Lösung von Sauerstoff in Stickstoff zahlenmässig prüfen durch die Beobachtungen Baly's[1]) über die Aenderung der Siedetemperatur normal siedender Gemische von Sauerstoff und Stickstoff. In der folgenden Tabelle enthält I und II die Beobachtungen Baly's, III die dadurch bestimmten Siedepunktsdifferenzen; in IV sind die aus der allgemeinen van't Hoff'schen Gleichung berechneten Siedepunktserhöhungen eingetragen, und in V die Siedepunktsdifferenzen, welche sich ergeben, wenn man als Wert für den Siedepunkt des *reinen* Stickstoffs unseren Wert 77,33° abs. annimmt, im übrigen aber die Baly'schen Zahlen verwendet.

Siedepunktserhöhungen des Stickstoffs bei 760 mm Druck.

Baly's Beobachtungen		III	IV	V
I % Sauerstoff	II Absol. Siedetemperatur	Mit Baly's Siedepunkt 77,54 abs. erhalten	Nach van't Hoff erhalten	Mit unserem Siedepunkt 77,33 ± 0,05° berechnet
0,00	77,54	0,00	0,00	—
8,10	78,0	0,46	0,62	0,67 ± 0,05
15,25	78,5	0,96	1,16	1,17 ± 0,05
21,60	79,0	1,46	1,64	1,67 ± 0,05
27,67	79,5	1,96	2,10	2,17 ± 0,05

Die Tabelle giebt eine Uebereinstimmung mit der van't Hoff'schen Formel, die überraschend gut ist. Der Unterschied

1) E. C. C. Baly, Phil. Mag. 49. p. 521. 1900.

mit derselben verdünnten Schwefelsäure angefeuchtete Perlen enthielt. Ich fand bei 100° im Mittel aus sechs zu verschiedenen Zeiten angestellten Versuchen $\beta . n = 0{,}38$, $\beta = 918$, einen grösseren Wert als den § 11 angegebenen 753, welcher dem Wasserdampfdruck über concentrirter Schwefelsäure entspricht. Feuchtes Ozon ist hiernach bei 100° jedenfalls nicht stabiler als getrocknetes.

§ 20. Als Hauptergebnis dieser Untersuchung betrachte ich den Nachweis, dass die Reaction bei der spontanen Desozonisirung, wenn äussere Desozonisirungsursachen ausgeschlossen sind, eine bimoleculare ist, also nach dem Gesetz

(I) $$d n_1 = - \beta . n_1^2 \, d t$$

erfolgt, wo n_1 die Zahl der Grammmolecüle Ozon im Cubikcentimeter, β eine Constante, t die Zeit bedeutet; und zwar wurde gefunden bei der

Temperatur	β	
16°	0,236	$\frac{\text{Cubikcentimeter}}{\text{Gramm-Minute}}$
100	752	
126,9	8510	

Die Angaben beziehen sich auf Ozon in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, über welcher nach Morley[1]) ein Wasserdampfdruck von 0,0021 mm Hg lagert.

Um diese Ergebnisse auf eine für den Gebrauch bequemere Form zu bringen, nenne ich C die Masse des Ozons in Grammen pro Liter, sodass $C = 48000\, n_1$. Dadurch erhält (I) die Form

$$d C = - \frac{\beta}{48000} . C^2 \, d t,$$

oder

(Ia) $$d C = - \beta_1 . C^2 . d t$$

wo nun für die

Temperatur	β_1	
16°	0,000 004 92	$\frac{\text{Liter}}{\text{Gramm-Minute}}$
100	0,015 7	
126,9	0,177	

β_1 ist also die Ozonmenge in Grammen, welche im Liter in der Minute verschwinden würde, wenn 1 g Ozon sich im

1) E. W. Morley, Sill. Journ. (3) **30.** p. 140. 1885.

würde die experimentelle Ermittelung der Gefrierpunktserniedrigung allein zur Berechnung der Schmelzwärme nach der van't Hoff'schen Formel dienen können. *Nach dem Verhalten der Lösungen zu schliessen, würde Stickstoff bei genügend tiefer Temperatur aus flüssiger Luft ausgefällt werden können und damit ein sehr vollständiges Trennungsverfahren für Sauerstoff und Stickstoff erzielbar sein.* Der eine von uns ist nach dieser Richtung hin mit Versuchen beschäftigt.

München, Physik. Institut der Technischen Hochschule, im Mai 1902.

(Eingegangen 10. August 1902.)

14. *Schichtbildung in Lösungen. Pseudomolecülverbindungen;*
von Alf Sinding-Larsen.

I.

Im Jahre 1895 machte ich die Beobachtung, dass in einem Becherglase, eine heisse Chlornatriumlösung von aufwärts abnehmender Concentration enthaltend (auf dem Boden des Glases befand sich eine grössere Menge noch ungelösten Salzes, sodass die Lösung hier concentrirt war, während die oberen Teile derselben sehr wenig Salzgehalt hatten) während der Abkühlung des Glases in einem grösseren Wasserbehälter eine ganze Menge scharf abgegrenzter, anscheinend horizontaler Schichten auftraten, die, während die Abkühlung sich vollendete, nach und nach verschwanden. Nachdem ich den Versuch sowie mit Chlornatrium als auch mit einer Reihe anderer Salze wiederholt hatte, fing ich an, die Bedingungen für das Auftreten des Phänomens und die Natur desselben zu untersuchen, — Untersuchungen, die andere Arbeiten mir nur gelegentlich erlaubt haben, vorzunehmen, und deren Ergebnisse im Folgenden dargestellt werden sollen.

Was in erster Linie die notwendigen Bedingungen für das Auftreten der Schichten zu sein schien, war, dass die Lösung von verschiedener Concentration sei, und dass sie einem plötzlichen Temperaturwechsel unterworfen werde. Um diese Bedingungen herbeizuführen, wurden der Reihe nach verschiedene Arrangemente verwendet, die mit Bezug auf die eingewonnenen Erfahrungen geändert wurden.

1. Kochsalzkrystalle wurden auf den Boden eines Reagirglases angebracht, welches darauf mit Wasser gefüllt wurde. Der untere Teil des Reagirglases wurde geheizt, bis all das Salz gelöst war, worauf die auf dem Boden sich befindliche concentrirte Lösung durch vorsichtiges Umrühren oder Schütteln zum Teil in das obere Ende des Glases verteilt wurde. Dann wurde das Glas in ein grösseres Becherglas mit kaltem Wasser hineingesenkt.

Die sogleich darauf folgende Schichtbildung entwickelte sich wie aus Fig. 1, 2 und 3 hervorgeht. Erst zeigten sich wellenartige, bewegliche Streifchen, die von den Wänden des Glases sich aufwärts und nach innen gegen einen inneren Kern zu sammeln schienen (Fig. 1). Als diese Streifchen verschwanden, traten die Schichten hervor, so wie in Fig. 2 angegeben worden ist; die hier in jeder Schicht aufwärts

Fig. 1.

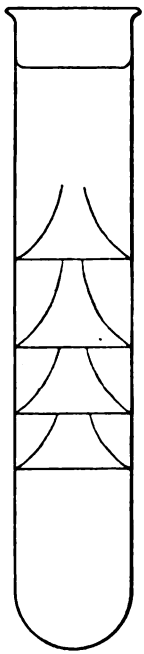


Fig. 2.

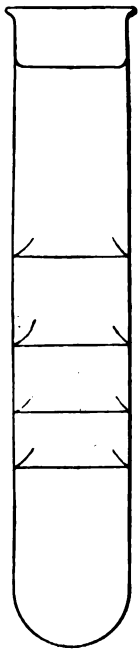


Fig. 3.

gehenden, kegelförmigen Kerne sanken dann nach und nach zusammen, und die Schichten nahmen eine Form an wie aus Fig. 3 hervorgeht. Danach wischte sich nach und nach alles aus.

Aus der Form der Schichten und aus der Weise, in welcher sie gebildet wurden und wieder verschwanden, dürfte man annehmen, dass *innerhalb jeder Schicht eine von den angrezenden Schichten unabhängige Circulation vor sich gehe*, indem die Lösung längs der äusseren Fläche des Glases ab-

gekühlt wurde und dadurch sank, während gleichzeitig ein innerer Kern der heissen Lösung aufwärts stieg, wodurch ein Circulationsbild wie durch die Pfeile in Fig. 4 angedeutet, erschien; die krummen Linien $s - s'$ bezeichnen die Grenzflächen der Schichten.

Es musste indessen als wahrscheinlich angesehen werden, dass die Schichten, um diese Eigenschaften besitzen zu können, in irgend einer Beziehung wesentlich verschieden seien. Dass sie von durchschnittlich verschiedenem, specifischem Gewicht seien, war von vornherein mit der nach oben abnehmenden Concentration der Lösung gegeben; dies allein wäre aber nicht hinreichend, um das Phänomen hervorrufen zu können. Würde man aber annehmen, dass eine, jeder Schicht eigentümliche, molekulare Structur vorhanden sei, die auf die Molecüle innerhalb der Schicht sammelnd und zusammenbindend einwirkte, so würde eine Schichtbildung wie die oben beschriebene gegeben sein.

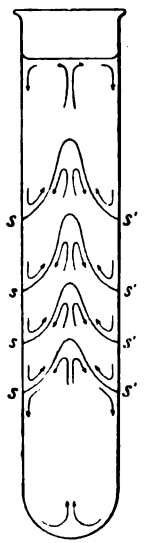


Fig. 4.

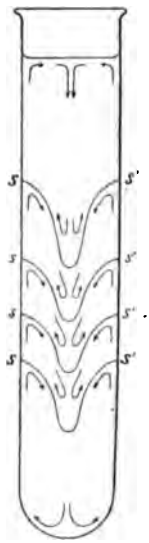


Fig. 5.

2. Wenn diese Form der Schichten nun wirklich einer solchen, jeder Schicht eigentümlichen Bewegung, die durch die Temperaturdifferenz zwischen den abgekühlten peripheren Teilen und dem inneren heisseren Kern herbeigeführt worden war, und der Präexistenz abgegrenzter Schichten von verschiedener molecularer Structur zu verdanken sei, dürfte man erwarten, dass die Schichten auch auftreten würden, wenn die erwähnte Salzlösung in kaltem Zustande von aussen plötzlich geheizt wurde, und dass die Lage der Schichten dann dieselbe bleiben würde, wie in Fig. 2 und 3, ihre Form aber die umgekehrte, indem sie ein Circulationsbild wie in Fig. 5 angegeben, zeigen sollten. Dies war auch der Fall. Wurde das Reagirglas mit der abgekühlten Lösung in kochendes Wasser gestellt,

raten die Schichten sogleich mit der in Fig. 5 angegebenen Form hervor.

Man hat in den beiden genannten Verfahren, die Schichten hervorzurufen, ein Mittel, dieselben nach Wunsch und so häufig man beliebt, hervorzurufen und wieder auszuwischen, indem man also erst die heisse Lösung in kaltem Wasser abkühlt, bis die Schichten erschienen und wieder verschwunden sind, und darauf die Lösung, die jetzt kalt geworden ist in heissem Wasser heizt etc. Man wird dann gleich constatiren, was in wesentlicher Punkt ist, dass *die Schichten nicht zufällig sind, indem sie in längerer Zeit stets auf demselben Platze und in derselben Anzahl auftreten.* (Zu bemerken ist, dass *die Grenzlinien* zwischen den Schichten nicht auf demselben Platze liegen können, wenn die Schichten durch *äussere Abkühlung* hervorgerufen worden sind, wie wenn dieses durch *äussere Heizung* geschehen ist, indem im ersten Falle alle der periphere Teil der Schicht sinken und der centrale Teil derselben ansteigen wird und im letzten Falle umgekehrt. Die mittlere Lage der Grenzflächen aber bleibt indessen dieselbe.)

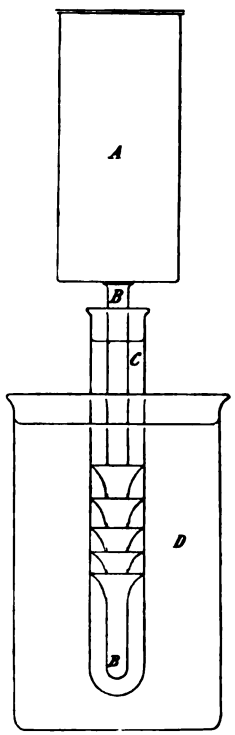


Fig. 6.

3. Da die Schichten nun durch einen Temperaturwechsel in der ungleich concentrirten Lösung hervortraten, bevor die Temperaturänderungen die ganze Lösung hätten durchdringen können, indem sie da wieder verschwanden, und es somit eine Temperaturdifferenz nach verticalen Linien in der Lösung war, welche das Hervortreten der Schichten bedingte, so dürfte man annehmen, *dass eine permanente Anwesenheit einer solchen Temperaturdifferenz auch die Schichten permanent machen würde.* Um dieses zu versuchen, wurde ein Arrangement wie in Fig. 6 angegeben, benutzt. In ein grösseres Reagirrohr *C*, welches die Lösung enthielt, wurde ein abwärts geschlossenes Messingrohr *B* angebracht, das auf-

wärts mit dem Kühlwasserbehälter *A* in Verbindung stand. Das Reagirrohr war in ein Becherglas *D* hineingesenkt, welches mit siedend heissem Wasser gefüllt war. Die Schichten traten wie erwartet hervor, zeigten ein Circulationsbild wie Fig. 5 und hielten sich stundenlang unverändert.

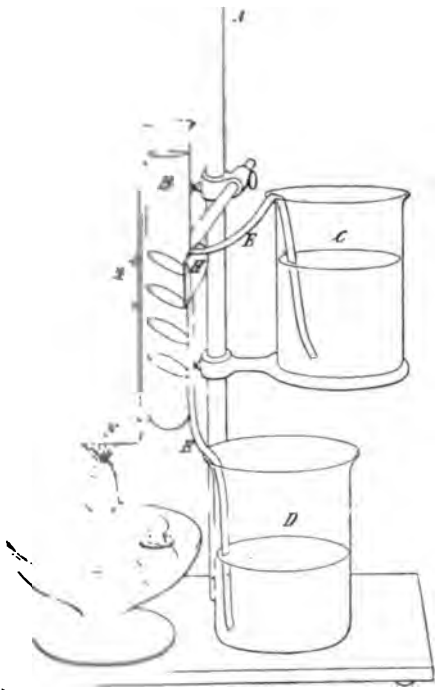


Fig. 7.

4. Diese Form der Schichten ist indessen bei der Untersuchung derselben in vielen Beziehungen unzweckmässig, indem die gewölbten Grenzflächen sich immer mehr oder weniger decken, und dieser Uebelstand dürfte aufgehoben werden können, wenn man, anstatt die Temperaturdifferenz zwischen dem peripheren- und dem centralen Teil der Flüssigkeit hervorzurufen, dieselbe zwischen zwei einander gegenüberliegenden äusseren Flächen herbeiführte. Zu dem Zweck benutzte ich ein Arrangement wie in Fig. 7 angegeben. Die Lösung ist in das Reagirrohr *B* angebracht, welches in die auf dem Stativ *A* angebrachte Klemme *H* hineingestellt ist. Neben dem Reagirrohr ist in die Klemme ein Metallblech *F* eingespannt, dessen unterer Teil rechtwinkelig seitwärts gebogen ist, und dessen oberer verticaler Teil längs dem Reagirrohr anliegt. Dem Metallblech gegenüber ist auf die äussere Fläche des Reagirrohres ein Streifen *E* aus Tuch oder Filtrirpapier angebracht, dessen oberes Ende in ein Becherglas *C* mit kaltem Wasser hinunter-

ängt, und dessen unteres Ende in ein anderes Becherglas *D* inunterhängt.

Nun ist unter den horizontal auswärts gebogenen Teil es Metallbleches eine Flamme angebracht; dadurch wird das Blech geheizt werden und zu dem Teil des Reagirrohres, längs welchem es anliegt, Wärme abgeben. Gleichzeitig wird das Wasser von *C* durch den Streifen aufgesaugt werden und darunter durch Verdampfung eine Abkühlung des Reagirrohres erbeiführen. Das Glas wird also jetzt auf zwei entgegengesetzten Seiten bez. geheizt und abgekühlt, und wie man erwarten dürfte, nehmen die Schichten dann die in Fig. 7 angegebene Form an und halten sich lange schön unverändert.

Dieses Arrangement ist in vielen Beziehungen besonders wegen seiner Einfachheit sehr praktisch, sowohl zur Demonstration der Schichtbildung wie auch zu vielen Untersuchungen über die Verhältnisse derselben; es leidet aber an dem wesentlichen Uebelstande, dass die Heizung, sowie die Abkühlung ziemlich unregelmässig und uncontrollierbar werden. Zugleich sind die runden Reagirröhren nicht immer zweckmässig, indem die speciellen Lichtbrechungsverhältnisse derselben viele Beobachtungen erschweren.

Ein Apparat, für das Studium der Schichten besonders konstruirt und auf die hier genannten Principien basiert, ist in Fig. 8 angegeben worden. Die zu untersuchende Lösung wird in einen rechteckigen Behälter *R* angebracht, dessen zwei Seitenflächen $a - a'$ aus planparallelen Spiegelglasplatten gebildet sind, und dessen zwei andere Seitenflächen $b - b'$ aus am liebsten platinirtem Metall bestehen.

Die beiden Metallwände $b - b'$ sind an zwei cylindrische Metallbehälter *A* und *B* festgelötet, welche durch Röhre sowohl von dem Boden als von dem oberen Ende mit den beiden grösseren Metallbehältern *C* und *D* in Communication stehen. Die Behälter *C* und *A* enthalten nun heisses Wasser, indem *C* geheizt werden kann, und *D* und *B* enthalten kaltes Wasser, indem *D* mit einem Kältegemisch oder einer zweckmässigen Kühlvorrichtung versehen werden kann. Durch die Hähne *e* und *f* kann die Temperatur in *A* und *B* regulirt werden, welches durch die Thermometer *T* und *T'* controllirt werden

kann. Es wird dadurch ermöglicht, die Durchschnittstemperatur sowie die Temperaturdifferenz in R zu bestimmen. Auf dem Boden des Gefässes R ist ein Ablaufrohr, welches mit einem Dreiwegehahn H versehen ist; das linke Seitenrohr

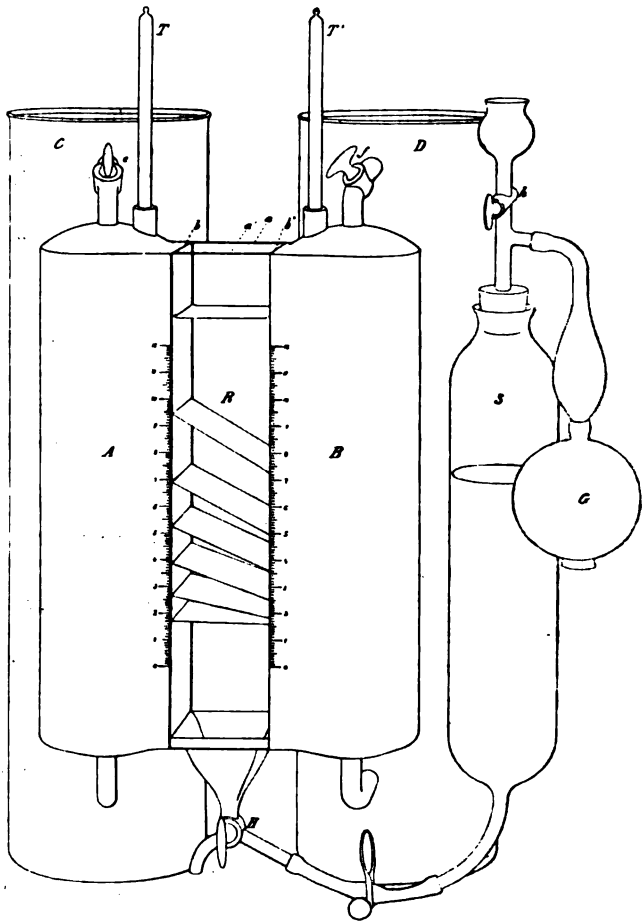


Fig. 8.

von diesem ist frei offen und dient zur Entleerung, während das rechte Seitenrohr desselben durch einen mit einem Quetschhahn versehenen Gummischlauch mit dem Behälter S verbunden ist. In diesem letzten Behälter wird die Lösung, welche untersucht werden soll, dargestellt oder angebracht

Beispielsweise wird in *S* eine concentrirte Kochsalzlösung angebracht, während *R* um $^3/_4$ seines Volumens mit reinem Wasser versehen wird. Nun bringt man durch den Dreiwegehahn *H*, *R* und *S* in Verbindung, verschliesst den Füllhahn *h* des letzteren und bewirkt durch die Gummigebläse *G* einen kleinen Druck in *S*. Darauf wird der Quetschhahn geöffnet, und die Salzlösung wird jetzt in *R* hineindringen, indem sie das Wasser, das leichter ist, verdrängt. Die concentrirte Lösung kann somit das untere Viertel von *R* füllen, während die oberen drei Viertel reines Wasser enthalten. Jetzt ist alles zur Darstellung und Beobachtung der Schichten fertig. Der Platz und die Lageänderung derselben können durch die auf beiden Seiten von *R* angebrachten Skalen bestimmt werden.

Die Schichten treten in diesem Apparate sehr scharf hervor und nehmen beispielsweise eine Form wie sie in der Fig. 8 angegeben worden ist, an.

5. Man beobachtet hier mit Leichtigkeit, dass die Circulationsbewegung eine innerhalb jeder Schicht selbständige ist. Wenn man z. B. kleine Partikelchen von ungefähr demselben specifischen Gewicht wie die Flüssigkeit in dieselbe einspendirt, wird man sehen, dass sie auf beiden Seiten der Grenzfläche zwischen zwei benachbarten Schichten *sich in entgegengesetzter Richtung voneinander bewegen* und zwar oft mit relativ grosser Schnelligkeit. Bei einer Temperaturdifferenz zwischen den beiden Metallflächen von nur etwa 40° C. habe ich eine Schnelligkeit von den sich ganz dicht auf den beiden Seiten der Grenzflächen in entgegengesetzter Richtung bewegenden Partikelchen von zwischen 0,5 und 2 mm in der Secunde beobachtet.

6. Wenn in einer Lösung die Schichten eine Form, wie Fig. 7 oder in Fig. 8 angegeben, angenommen haben, wird man oft beobachten können, dass ein sehr kleines Gasbläschen, welches vom Boden durch die Flüssigkeit langsam emporsteigt, in seiner Bewegungsrichtung von den schräg gestellten Grenzflächen der Schichten abgebogen wird — also der Bewegungsrichtung der Flüssigkeit entgegen. Dieses kann nur einer *Oberflächenspannung der Grenzfläche*, welche der Auftrieb des Gasbläschens nicht überwinden kann, wodurch er

der Determinante häufig so lästig ist, und es ist hier aus der Bildungsweise von N von vornherein klar, dass es kein mit dem negativen Vorzeichen versehenes Glied enthalten kann, was bei dem anderen Verfahren keineswegs sofort einleuchtet. Wie man in vielen Fällen mittels weiterer Sätze und durch die Benutzung bekannter N einfacherer Netze, auf die das gegebene zurückführbar ist, die Rechnung noch mehr abkürzen kann, wird sich hernach zeigen.

6. Der eingeschlagene Weg hat uns in Gleichung (5) zu einer sehr allgemeinen Formel geführt, die häufig angewandt werden kann. Sie bezog sich auf den Widerstand des Netzes zwischen den Endpunkten des Drahtes a; in der Formel (5) kommt aber offenbar gar keine Beziehung auf den Draht a mehr vor, wir können daher auch ganz allgemein den Satz aussprechen:

Der Widerstand eines beliebig verzweigten (vollkommenen) Netzes zwischen zwei gegebenen Punkten A und B wird erhalten, indem man das N dieses Netzes dividirt in das N eines Netzes, das aus ihm durch Vereinigung der Punkte A und B hervorgeht.

Für den Widerstand eines unvollkommenen Netzes ergiebt sich leicht weiter:

Der Widerstand eines unvollkommenen Netzes zwischen zwei Punkten A und B ist die Summe der Widerstände der von dem Weg zwischen A und B berührten Teilnetze, jedesmal genommen zwischen den Verbindungspunkten (bez. zwischen einem der gegebenen Punkte [A und B] und dem auf dem Wege nach dem andern gelegenen Verbindungspunkt desselben Teilnetzes) vermehrt um die Summe der Widerstände der zwischenliegenden Verbindungsdrähte.

7. Bei der Bildung der Nenner nach Gleichung (6) ist der schon oben hervorgehobene Umstand zu beachten, dass, wenn ein aus dem Netz entfernter Draht an einem oder beiden Enden in einen *dreifachen* Verzweigungspunkt auslief, diese Punkte bei der Bildung der N mit den ungestrichenen Indices aufhören Verzweigungspunkte zu sein. Wir werden also, wenn wir von der Gleichung (6) aus weiter gehen, indem wir einen zweiten Draht b entfernen, in dem Fall, dass dieser sich überhaupt nicht oder nicht in einem dreifachen Verzweigungspunkt an a anschliesst, zu setzen haben

$$N = w\ w_b\, N_{ab} + w_a\, N_{ab'} + w_b\, N_{a'b} + N_{a'b'},$$

9. Bei den bisher erwähnten Verfahren zur Darstellung ler Schichten ist die concentrirte Lösung, welche den Aus- angspunkt derselben bildet, mit der überliegenden Flüssigkeit *illkürlich* gemischt worden. Man dürfte nun annehmen, dass ier die Möglichkeit eines zufälligen Auftretens von Schichten on wesentlich verschiedenem specifischem Gewicht vorhanden ei, und dass das Phänomen hierin seine Begründung habe und usbleiben würde, wenn diese Möglichkeit ausgeschlossen wäre. ass dies nicht der Fall ist, geht indes aus dem folgenden ersuche hervor:

Auf dem Boden eines Reagirrohres wurde ein klarer und iner Krystall von käuflichem Kupfervitriol angebracht. Er urde, um die inneren Seitenflächen des Reagirrohres nicht i bestreichen, in dasselbe durch ein anderes Rohr hinein- eführt. Darauf wurde das Rohr mit destillirtem Wasser rsichtig gefüllt und dann ruhig hingestellt. Nach Verlauf n etwa 31 Stunden wurde das Reagirrohr in kochendes asser angebracht; jetzt traten 10 scharfe Schichten hervor. ach mehreren Stunden wurde dieselbe Lösung untersucht id zeigte bei wiederholten Heizungen und Abkühlungen merfort 10 Schichten. Erst nach Verlauf längerer Zeit hmen die Schichten nach und nach an Anzahl ab. Aehn- he Versuche wurden mit einer Reihe anderer Lösungen rgenommen mit demselben Resultat, nur war *die Anzahl der hichten in den verschiedenen Lösungen verschieden.*

10. Obwohl die Grenzflächen der Schichten ganz aus- wischt scheinen und somit nicht direct beobachtet werden nnen, lassen sie sich doch in einzelnen Fällen nachweisen. at man z. B. eine Kupfervitriollösung, wie unter 9. erwähnt, rgestellt und zwischen derselben und dem Lichte einen nnen, horizontalen, schattenwerfenden Gegenstand (wie z. B. e horizontalen Sprossen eines Fensters) in der Entfernung n einigen Metern, und beobachtet man denselben durch die sung, indem man das Auge nach und nach aufwärts oder wärts bewegt, so wird man sehen, dass das Bild des be- achteten Objectes an einzelnen Punkten in der Lösung als ichen eines plötzlich geänderten Lichtbrechungsvermögens selben an dem betreffenden Punkte der Lösung sich in rticaler Richtung ausbreitet oder verengt. Merkt man sich

jetzt diese Punkte und ruft dann die Schichten hervor, so wird man finden, dass die Punkte entsprechen der mittleren Lage der Grenzflächen zwischen den Schichten.

Die Ergebnisse der hier erwähnten Versuche lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

I. *Eine Lösung von ungleicher Concentration scheint aus horizontalen Schichten verschiedener molecularer Structur zu bestehen.*

II. *Die Schichten treten sichtbar hervor, wenn in einer solchen Lösung nach einer verticalen Linie eine Temperatur hervorgebracht wird, die von der sonstigen Temperatur der Lösung bedeutend verschieden ist.*

III. *Die Schichten treten gewöhnlich um so viel schärfer und leichter hervor, je grösser die Differenz zwischen dem specifischen Gewicht des Lösungsmittels und demjenigen der concentrirten Lösung ist.*

IV. *Die Anzahl der Schichten scheint teilweise von dem Concentrationsunterschied der Lösung abhängig zu sein.*

V. *Die Höhe (Dicke) der Schichten nimmt in der Regel mit abnehmender Concentration zu.*

VI. *Die Grenzflächen der Schichten bewegen sich gewöhnlich aufwärts, indem die Schichten stets an Höhe zunehmen, und sie nehmen darunter nach und nach an Anzahl ab.*

VII. *Die Grenzflächen der Schichten bilden in der Regel grössere oder kleinere Winkel mit der Horizontale, und diese Winkel sind um so viel grösser, je kleiner die Differenz zwischen dem specifischen Gewicht der von denselben begrenzten Schichten ist, und je grösser die Temperaturdifferenz ist, die die Schichten hervorruft.*

VIII. *Die durch die Temperaturdifferenz in der Lösung hervorgerufene Circulation ist eine innerhalb jeder Schicht selbstständige Circulationsbewegung, sodass die Bewegungen auf beiden Seiten der Grenzfläche zwischen zwei benachbarten Schichten immer in entgegengesetzter Richtung zu einander gehen.*

IX. *Die Temperatur ist innerhalb jeder Schicht grösser in dem oberen als in dem unteren Teil derselben, und man findet somit einen oft bedeutenden Temperaturunterschied auf beiden Seiten der Grenzfläche zwischen zwei Schichten. Die Schichten treten sichtbar hervor, wenn dieser Temperaturunterschied von*

ter gewissen Grösse ist, und besonders, wenn derselbe so gross , dass der dadurch verursachte Unterschied des Lichtbrechungs-rmögens auf beiden Seiten der Grenzflächen der Schichten eine tale Reflection des Lichtes auf denselben bewirkt.

X. *Das Wärmeleitungsvermögen ist auf dem Uebergange von ter Schicht zur anderen kleiner als innerhalb derselben.*

XI. *Der Reibungswiderstand ist auf der Grenzfläche zwischen ei Schichten sehr klein und kleiner als innerhalb jeder Schicht bst.*[1])

XII. *Die Grenzfläche zwischen zwei Schichten zeigt Ober-ichenspannung.*

XIII. *Es scheint, als ob alle in Lösung begriffenen Sub-anzen fähig seien, mit dem Lösungsmittel die hier beschriebenen hichten hervorzubringen.*[2])

XIV. *Es scheint ein bestimmtes gesetzmässiges Verhältnis ischen der Art der Bestandteile der Lösung und der Anzahl z. der physikalischen Eigenschaften der Schichten zu bestehen.*

Diese letzten Verhältnisse und die aus den Versuchs-sultaten gezogenen Schlüsse werden den Gegenstand einer äteren Mitteilung bilden.

Fredriksvaern, September 1902.

---

1) Das unter dem Namen „Todtwasser" von Seeleuten schon längst kannte und auch von Prof. Nansen während seiner Polarreise be-achtete Phänomen, dürfte hierin seine Erläuterung finden, indem bei ser Erscheinung der obere Teil des Schiffes gewöhnlich in einer Süss-asserschicht eingebettet ist, während die Schraube sich in einer tiefer-genden Salzwasserschicht bewegt und somit wesentlich in letzterer eine wegung hervorruft und zu keiner grösseren Ortsänderung des Schiffes ranlassung giebt. Die Wirkung des „Todtwassers" wird sich noch rker geltend machen, wenn sich die Schraube (bez. die Schäufel) nur der Süsswasserschicht bewegt.

2) Versuche sind auch mit Metalllegirungen gemacht worden, worin e Schichten nachweisbar gewesen sind, nachdem die Legirung erstarrt ist.

(Eingegangen 25. September 1902.)

15. *Untersuchungen an Inductorien an Hand der Funkenentladungen bis zu 100 cm Funkenlänge in Luft von Atmosphärendruck; von Fr. Klingelfuss.*[1])

(II. Mitteilung.)

(Auszug aus den Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel, Bd. XV.)

(In der Gesellschaft vorgetragen am 4. December 1901.)

VI. Entladungen und deren Beobachtung.

Um den Funken zu einer beliebigen, mir passend scheinenden Zeit springen lassen, und dabei auf einer bewegten Platte photographiren zu können, habe ich folgende Einrichtung getroffen.

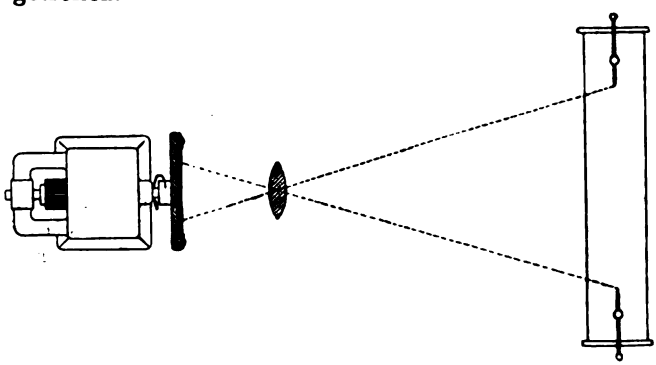


Fig. 15.

Auf das Ende der Axe eines kleinen Elektromotors (Fig. 15) (wozu sich die bekannten kleinen Fächermotoren sehr gut eignen, nachdem man den Windflügel entfernt hat) ist eine kreisrunde Holzscheibe befestigt, die zur Aufnahme einer lichtempfindlichen Platte eingerichtet ist, ähnlich wie bei der üblichen Kassette, jedoch ohne Verschluss. Die Holzscheibe muss gut ausbalancirt sein, um Erschütterungen beim Lauf des Motors zu vermeiden. Das photographische Objectiv wird auf einem Tische befestigt, während sich der vorerwähnte

1) Fortsetzung von Fr. Klingelfuss, Ann. d. Phys. 5. p. 871. 1901

Motor mit der Platte behufs Einstellung auf dem Tische verschieben lässt. Für die Einstellung wird an Stelle der lichtempfindlichen Platte ein weisser Carton eingelegt. Bei kurzen Entladungen lässt sich auch die Funkenstrecke auf dem Tische unterbringen, während für lange Funken Tisch und Inductorium, letzteres mit direct aufmontirter Funkenstrecke in passender Entfernung aufgestellt werden. Die Grösse der Holzscheibe ist so bemessen, dass sowohl Platten von Format 13 × 18 cm, als auch solche von 9 × 12 cm darin befestigt werden können.

Man kann nun die Einstellung entweder so treffen, dass die beiden Enden der Entladung sich auf der gleichen Seite vom Plattenmittelpunkt befinden, wie in Fig. 22 p. 1207 oder aber, dass die Endpunkte auf entgegengesetzten Seiten davon liegen, wie in Fig. 18 p. 1202 und ausserdem im letzteren Falle so, dass die kräftige Lichtwirkung der Entladungspole auf der Platte Kreise von verschiedenen Durchmessern beschreibt, wie in Figg. 23—25 p. 1207 u. 1208. Da wir diesen Lichtwirkungen an den Entladungspolen unsere besondere Aufmerksamkeit zuwenden werden, ist auf die Trennung dieser Kreise bei den betreffenden Aufnahmen stets besonders Bedacht genommen worden.

Mit der vorbeschriebenen Einrichtung lässt sich nun eine günstigste Geschwindigkeit der bewegten Platte leicht einstellen, diese sich während der Entladung constant erhalten, und die photographische Platte bleibt dabei stets im Felde des photographischen Objectives. Die auf diese Art erhaltenen Bilder sind nun allerdings so, dass die Linien sich im Drehungsmittelpunkt der Platte schneiden, was aber die Ablesung, wie wir sehen werden, nicht wesentlich stört.

Bevor ich zur Besprechung dieser Photogramme übergehe, habe ich in nachstehender Tab. IX die Magnetisirungsstromstärken J_1 an, die ich bei verschiedenen Funkenlängen (f_2) beobachtet habe, um entweder A) noch Büschelentladungen, B) den Beginn der blauen Funkenentladung, C) intensiv blaue Funkenentladung, D) den Beginn der sichtbaren Aureole neben der blauen Entladung und schliesslich E) Entladung mit sehr dicker Aureole zu bekommen. Diese Beobachtungen wurden gemacht an Einzelentladungen in Luft von Atmosphärendruck zwischen positiver Spitze und negativer Platte bei einem In-

ductorium für 100 cm Funkenlänge, dessen primäre Spule 800, und dessen secundäre Spule 90000 Windungen einer auf das sorgfältigste hergestellten Spiralstaffelwicklung besitzt. Der der primären Unterbrecherstelle parallel geschaltete Condensator hatte eine unveränderte Capacität von 0,18 Mikrofarad während der ganzen Beobachtungsreihe. Um den Einfluss einer schnellen Funkenfolge auf die Aenderung des Widerstandes in der Funkenstrecke zu verhindern, wurde die Ablesung vorgenommen, derart, dass zwischen zwei sich folgenden Entladungen mindestens 10 Sec. verstrichen waren.

Tabelle IX.

(f_2)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	cm
A.	0,9	1,7	2,4	3,3	4,1	4,8	5,8	7,0	8,2	9,5	Amp.
B.	0,95	1,8	2,5	3,5	4,2	4,9	6,0	7,5	9,0	10,0	„
C.	1,6	2,9	4,0	4,5	6,3	7,5	8,9	11,5	14,5	20,0	„
D.	2,5	3,4	5,0	5,5	7,0	9,0	9,5	13,0	17,0	21,0	„
E.	9,5	12,0	15,0	20,0	27,0	—	—	—	—	—	„

Die Ergebnisse aus der Tab. IX sind in Fig. 16 für die obere Grenze der Büschelentladung (Curve *A*), die intensiv

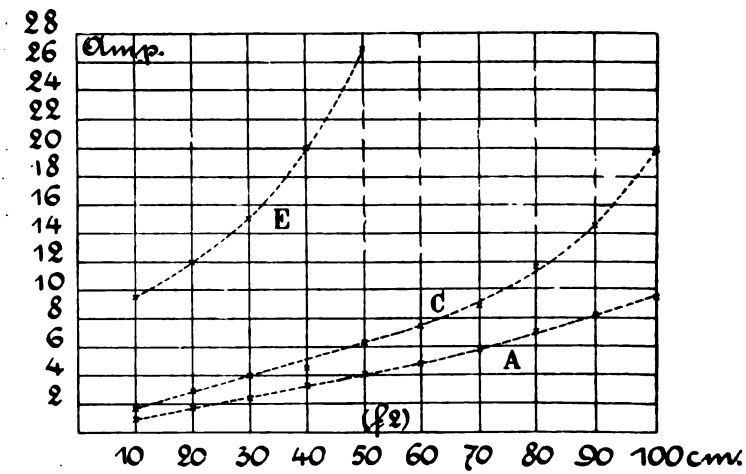


Fig. 16.

blaue Funkenentladung (Curve *C*) und die Entladung mit sehr dicker Aureole (Kurve *E*) graphisch dargestellt, als Abscissen die Funkenlänge (f_2), als Ordinaten die Magnetisirungsstrom-

stärken J_1. (Eine Curve für den Beginn der blauen Funkenentladung würde sich mit der Curve *A* für die obere Grenze der Büschelentladung nahezu decken.)

Aus den in Tab. IX zusammengestellten Beobachtungsergebnissen ist ersichtlich, dass sich die Intensität in der *blauen Entladung* nicht über eine bestimmte Grenze hinaus steigern lässt. Diese Grenze liegt nur um weniges höher als die Curve *C*, Fig. 16, bei der nach weiterer Erhöhung des Magnetisirungsstromes J_1 unter allen Umständen die Aureole beginnt. Je grösser die Funkenlänge ist, um so grösser wird die Elektricitätsmenge, die in der blauen Entladung übergehen kann, d. h. um so dicker wird der blaue Funke, ehe die dem Auge direct oder auf der bewegten photographischen Platte sichtbare Aureole beginnt.

Ferner zeigt die Zusammenstellung in Tab. IX, dass der Elektricitätsfluss (Intensität) in der Aureole erheblich grösser werden kann, als im blauen Funken. So erhalten wir z. B. bei 50 cm Funkenlänge das Maximum der Intensität in der blauen Entladung mit 6,3 Amp., bei 7 Amp. ist schon die Aureole sichtbar, und mit 27 Amp. wurde die Aureole fingerdick. Würde man einen Condensator von grösserer Capacität einschalten, so könnte man den Magnetisirungsstrom ohne Bedenken noch bis 40 oder 50 Amp. erhöhen, und erhielte dann eine noch dickere Aureole.

Unter Vernachlässigung des Wirkungsgrades, der übrigens bei guten Inductorien mit rationellen Unterbrechern ähnlich demjenigen guter Transformatoren sein muss, verhalten sich die Stromstärken in der primären und secundären Spule umgekehrt wie die Windungszahlen. Hiernach ist in obigem Falle in der Entladung mit dicker Aureole eine etwa viermal grössere Elektricitätsmenge zum Ausgleich gekommen, als im blauen Funken. Aehnlich verhält es sich bei den übrigen Funkenlängen unterhalb 50 cm.

VII. Photogramme von blauen Funkenentladungen.

Wenn man blaue Funkenentladungen auf eine rotirende lichtempfindliche Platte photographirt, so beobachtet man, dass ein „Einzelfunke" aus einer bis zu mehreren Teilentladungen besteht. Je grösser die Elektricitätsmenge ist, d. h.

an mindestens m und höchstens $m(m-1)/2$ Strecken. Kommen nur eindrähtige Strecken vor, so ist die geringste Zahl $3m/2$.

13. Wir betrachten zuerst Netze mit zwei Verzweigungspunkten. Das einfachste ist das in Fig. 5 dargestellte, aus drei Drähten bestehende. Wenden wir hierauf die Gleichung (6) an, so bekommen wir

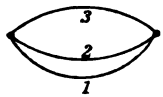


Fig. 5.

$$N = w_1 N_1 + N_1'.$$

Durch Wegnahme von w_1 entsteht das einfache aus 2 und 3 zusammengesetzte Netz ohne Verzweigungspunkte, also ist $N_1 = w_2 + w_3$. Durch Aufeinanderlegen der Verzweigungspunkte bei Wegnahme von 1 entsteht ein unvollkommenes Netz, gebildet aus den beiden sich berührenden geschlossenen Einzeldrähten 2 und 3, also ist $N_1' = w_2 w_3$. Folglich haben wir

$$N = w_1 w_2 + w_1 w_3 + w_2 w_3.$$

Mit Benutzung hiervon erhalten wir in gleicher Weise bei vier Drähten:

$$N = w_1 w_2 w_3 + w_1 w_2 w_4 + w_1 w_3 w_4 + w_2 w_3 w_4,$$

und man sieht leicht, wie es bei mehr Drähten weitergeht. Wir erhalten so den bekannten Satz:

Das N eines Netzes mit zwei Verzweigungspunkten und p Drähten ist die Summe aller Combinationen $p-1^{ter}$ Klasse der Widerstände der p Drähte.

Nach Satz Nr. 9 ist ferner die Stromstärke in k, wenn E in a sich befindet, gleich Emal dem Product sämtlicher Widerstände ausser von a und k dividirt durch N_1, und der Widerstand des ganzen Netzes zwischen den beiden Verzweigungspunkten ist nach Satz Nr. 6 gleich dem Product aller Widerstände dividirt durch N.

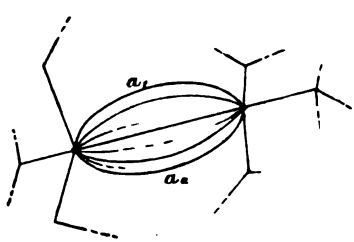


Fig. 6.

14. Mit Hülfe des oben (Nr. 8) abgeleiteten Satzes können wir aus dem vorigen Abschnitt eine wichtige Folgerung ziehen.

Wenn in einem beliebigen Netz (Fig. 6) eine Strecke a durch mehrere Drähte $a_1\ a_2 \ldots a_\alpha$, deren Widerstände wir mit denselben Buchstaben bezeichnen wollen, gebildet wird,

ıoch deren eine. Bei den übrigen Linien sind diese nien schon so nahe an die Hauptlinie herangetreten, ə nicht mehr durch einen erkennbaren Zwischenraum getrennt sind. Die Lichtwirkung der Nebenlinien auf ɔtographische Platte ist ganz bedeutend schwächer der Hauptlinien, sodass die Nebenlinien nur mit bəm Auge kenntlich sind. Die ausserordentlich kurze der die erste Nebenlinie auf die erste Hauptlinie folgt, er Schwingungsdauer von der Ordnung 10^{-5} Sec. entferner die sehr geringe Intensität in diesen Nebenngen und schliesslich der Umstand, dass die Schwingungs-

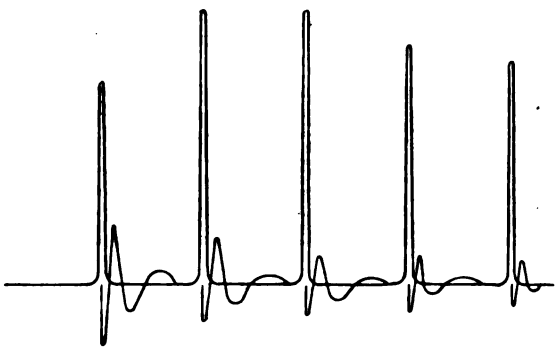


Fig. 19.

ron Linie zu Linie grösser wird, lassen vermuten, dass ladungen sind, entsprechend denjenigen Hertz'scher leiter, die die etwa 60 cm hohen Metallstangen der ıständer hier bilden. Die Selbstinduction in der ıren Spule bei der hohen Schwingungszahl der Nebenngen staut gleichsam den Eintritt der letzteren in die ıgen der Spule, sodass sich der einer Hauptentladung ə Vorgang zunächst nur in den Funkenständern und in ınkenstrecke abspielt, wie das übrigens auch beim schen Primärleiter der Fall sein muss. Verhält sich rgang so, dann können die Nebenentladungen oscillasein und die Hauptentladungen, mit ihren Nebenentən, wie sie das Original der Fig. 18 zeigt, geben uns ı Fall das Entladungsdiagramm Fig. 19, als Abscissen

die Zeit, als Ordinaten die Potentialdifferenz. Wir dürfen aber nicht ausser acht lassen, dass die oscillatorischen Nebenentladungen eine secundäre Erscheinung sind, und nur dann zu stande kommen, wenn die Bedingungen hierfür besonders günstig liegen. Bei den Photogrammen von Entladungen mit Aureole habe ich diese von Nebenentladungen herrührenden Linien nie gefunden.

Die von der Secundärspule inducirten Entladungen sind unzweifelhaft sämtlich gleicher Richtung. In den Photogrammen erkennt man das an der verschieden starken Lichtwirkung am positiven und am negativen Pol. Die Punkte der stärkeren Lichtwirkung befinden sich alle am gleichen Ende der Teilentladungen. Diese Punkte sind in der Bewegungsrichtung der Platte kaum merkbar in die Länge ge-

Fig. 20.

Blauer „Einzelfunke" von 100 cm Länge auf eine bewegte Platte photographirt. Das Bild reicht nur auf 30 cm vom positiven Entladungspol.

zogen, ein Zeichen wie schnell in Bezug auf die Dauer einer Schwingung, d. i. von einer Linie zur nächsten, das Potential angestiegen und wieder abgefallen ist. Wir werden später sehen, dass die von der Aureole herrührenden Lichtwirkungen der Pole nicht mehr Punkte, sondern Striche von ziemlicher Ausdehnung sind. Ich gebe noch die Fig. 20 wieder, die ebenfalls von einer 100 cm langen blauen Entladung herrührt, wobei das Bild jedoch nur auf 30 cm Länge vom positiven Pole reicht, während die Fig. 18 die Entladung von Pol zu Pol zeigt.

Die Anzahl Linien, in die sich eine, durch einmalige Unterbrechung des Magnetisirungsstromes hervorgerufene blaue Entladung auflöst, ist grösser (bis 7 Linien in Fig. 20) bei den dem Auge dicker scheinenden Entladungen, kleiner bei dünnen, sodass oft nur zwei Linien erhalten wurden. Ueberhaupt habe ich bei 20 cm Funkenlänge nie mehr als zwei, bei 40 cm noch

drei und bei 80 cm bis zu fünf Linien erhalten. Diese Erscheinung stimmt mit den in Tab. IX. zusammengestellten Beobachtungen überein, wonach mit zunehmender Funkenlänge die Intensität in der blauen Entladung grösser wird, bevor die Aureole beginnt.

Die Thatsache, dass selbst bei den Entladungen von 100 cm Länge die sämtlichen Linien einer Entladung von Pol zu Pol sichtbar sind (Fig. 18), widerspricht der Anschauung, dass der Funken nicht auf einmal in seiner ganzen Länge von Pol zu Pol zu stande komme. Bei Büschelentladungen durchschlägt der entstehende Funke die Bahn nicht sogleich, sondern die sich folgenden Entladungen werden von Fall zu Fall entsprechend der vorrückenden Ionisirung der Luft und der damit offenbar zusammenhängenden Widerstandsverminderung länger, bis schliesslich der Funken die ganze Bahn von Pol zu Pol durchschlägt. Das geschieht aber nicht, weil die elektromotorische Kraft der Entladung nach und nach grösser wurde, sondern weil die für die Ionisirung des Luftcanales aufgewendete Energie einerseits, und der Widerstand in der Funkenstrecke andererseits kleiner geworden sind, wodurch die Entladung auf eine grössere Entfernung begünstigt wird. Man darf deshalb aus diesem Vorgange die Entstehung der Funkenentladung nicht ohne weiteres herleiten.[1]) Im Gegentheil zeigen die Figg. 18 und 20, dass das Entladungspotential so ausserordentlich schnell zu seinem höchsten Werte ansteigt, dass Vorentladungen gar nicht zu stande kommen können; nur muss der Endwert des Potentiales und die in Fluss gebrachte Intensität so gross sein, dass ersteres den Anfangswiderstand der eingeschalteten Luftstrecke zu überwinden vermag und letztere für die Ionisirung des Luftcanales in seiner ganzen Länge hinreicht. Ist für eine gegebene Luftstrecke das Entladungspotential zu niedrig, oder die Intensität der Entladung zu klein, so haben wir eben Büschelentladung.

VIII. Photogramme von Funkenentladungen mit Aureole.

Ueberschreiten wir die bei einer bestimmten Funkenlänge für die intensiv blaue Entladung erforderliche Magnetisirungs-

1) Vgl. B. Walter, Wied. Ann. 66. p. 636. 1898; 68. p. 776. 1899.

stromstärke J_1, so erhalten wir eine Funkenentladung mit Aureole. Mit zunehmender Aureole geht die Intensität in der blauen Entladung zurück. Für den Nachweis, dass die Aureole neben der blauen Entladung vorhanden ist, giebt die photographische Platte weit zuverlässigeren Aufschluss als unser Auge. Fig. 21 zeigt uns das Photogramm einer Entladung von 20 cm Länge, bei der die Aureole eben begonnen hat, sodass sie das Auge wegen der grellen Lichtwirkung im blauen Funken noch nicht sicher zu erkennen vermochte. Wir sehen aber in Fig. 21 neben den beiden, von der blauen Entladung herrührenden Linien am negativen Ende noch eine Anzahl Striche mit abnehmender Stärke in dem durch die bewegte Platte beschriebenen Bogen verlaufend. Sie rühren von der

Fig. 21.

Blauer „Einzelfunke" von 20 cm Länge mit beginnender Aureole, auf eine bewegte Platte photographirt. (Die Verlängerung der Linien nach links über den punktirten Kreisbogen hinaus, rührt von der spiegelnden Fläche am negativen Entladungspol her.)

Lichtwirkung der Aureole am negativen Entladungspol her. Die Aureole selbst war so schwach, dass von ihrer Bahn auf dem Photogramm nicht die geringste Wirkung zurückgeblieben ist. Wird die Aureole dicker, so beschreibt die Lichtwirkung an den Entladungspolen bei mässig schnell bewegten Platten zusammenhängende Kreislinien von ziemlicher Ausdehnung. Bei der Fig. 22, einer Entladung von 3 cm Länge mit dicker Aureole, umschreiben die Kreisbogen einen Winkel von über 200°, wobei die Platte mit 13 Umdrehungen in der Secunde bewegt wurde. Es ergiebt sich hieraus eine Dauer für die Entladung der Aureole von über 0,04 Sec., während der blaue Funke, in der Figur die dünne radial verlaufende Verbindungslinie beider Kreislinien am Anfange derselben, in einer ausserordentlich kleinen Zeit verlaufen ist. In der Figur ist der äussere Kreis vom negativen, der innere vom positiven

16. Bei drei Verzweigungspunkten in vollkommenen Netzen giebt es immer drei Strecken. Davon kann nur eine eindrähtig sein, weil sonst ein Verzweigungspunkt wegfallen würde. Der einfachste Fall ist der in Fig. 10 dargestellte mit zwei zweifachen und einer einfachen Strecke. Hier liefert Gleichung (6) mit Berücksichtigung von Nr. 13 ohne jede Rechnung

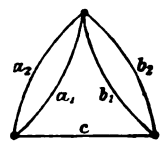


Fig. 10.

$$N = c(a_1 + a_2)(b_1 + b_2) + a_1 a_2 (b_1 + b_2) + b_1 b_2 (a_1 + a_2).$$

In dem allgemeinsten Fall, dass α Drähte die Strecke a, β die Strecke b und γ die Strecke c bilden, giebt der Satz Nr. 14, wenn wir die Combinationen $\alpha - 1^{\text{ter}}$ Klasse der a wieder mit $A_{\alpha-1}$, die $\beta - 1^{\text{ter}}$ Klasse der b mit $B_{\beta-1}$, die $\gamma - 1^{\text{ter}}$ Klasse der c durch $C_{\gamma-1}$ bezeichnen, sofort

$$N = a_1 \ldots a_\alpha B_{\beta-1} C_{\gamma-1} + b_1 \ldots b_\beta C_{\gamma-1} A_{\alpha-1} + c_1 \ldots c_\gamma A_{\alpha-1} B_{\beta-1}.$$

Wenn in dem Fall der Fig. 10 sich die elektromotorische Kraft E in c befindet, was z. B. der Anwendung des Differentialgalvanometers im Nebenschluss, sowie der Methode von Kirchhoff[1]) zur Vergleichung ungleicher Widerstände entspricht, so wird die Stromstärke in den (die Windungen des Differentialgalvanometers enthaltenden) Zweigen a_2 und b_2 nach dem Satz Nr. 9

$$a_1 (b_1 + b_2) \frac{E}{N} \text{ bez. } b_1 (a_1 + a_2) \frac{E}{N}.$$

Wenn umgekehrt E in a_2 sich befindet, ergiebt sich nach demselben Satz oder auch nach Nr. 10 der gleiche erste Wert für die Stromstärke in c; fügt man ein zweites Element von der elektromotorischen Kraft K in b_2 ein, das einen entgegengesetzt gerichteten Strom durch c sendet, so wird die Stromstärke darin

$$\big(a_1 (b_1 + b_2) E - b_1 (a_1 + a_2) K\big) : N,$$

das entspricht der Anordnung, welche ich zur Messung des inneren Widerstandes und der elektromotorischen Kraft stromdurchflossener Elemente angegeben habe.[2])

1) G. Kirchhoff, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 601. 1880.

2) W. Feussner, Anhang 2 der Dissert.: Ueber die Messung der Wärme etc., Marburg 1867.

17. Netze mit vier Verzweigungspunkten enthalten vier, fünf oder sechs Strecken. Die mit vier und fünf Strecken sind nach Nr. 14 immer leicht auf schon behandelte zurückzuführen, nur die mit sechs Strecken stellen eine neue Form dar, die einzige, bei der alle Strecken eindrähtig sein können. Das N dieses Netzes (Fig. 11) ist mit gleicher Leichtigkeit durch Anwendung von Gleichung (6) in Verbindung mit den angegebenen Formeln für die einfacheren Netze wie durch Benutzung des Satzes von Nr. 15 zu erhalten. Wir bekommen so auf dem ersten Weg z. B.

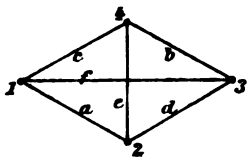


Fig. 11.

$$N = a\big(b(c+d+e+f)+(c+f)(d+e)\big)+b(c+e)(d+f) + ce(d+f)+df(c+e).$$

Betrachtet man bei der Anwendung des Satzes Nr. 15 das von a, c und e gebildete Netz als das ursprüngliche, den Verzweigungspunkt, in dem b, d und f zusammenstossen als den hinzukommenden, so giebt dieser Satz sofort

$$N = \big(b(d+f)+df\big)(a+c+e)+ab(c+e)+cd(a+e) + ef(a+c)+ace.$$

Befindet sich die elektromotorische Kraft E in f, so sind nach Nr. 9 zur Bildung der Zähler der i die Glieder aus

$$N_f = e(a+b+c+d)+(a+c)(b+d)$$

zu entnehmen und zwar für i_a unter Benutzung der beiden Kreise $f\ a\ d$ und $f\ a\ e\ b$, was

$$i_a = \frac{eb+e(b+d+e)}{N}E$$

liefert.

Entsprechend ergeben sich i_b, i_c und i_d; für i_e dagegen erhält man eine andere Form, hier sind die beiden Kreise $f\ a\ e\ b$ und $f\ c\ e\ d$ zu benutzen, und man erhält unter der Annahme, dass der positive Strom in f von 3 nach 1 fliesse, für den von 2 nach 4 gerichteten Strom

$$i_e = \frac{cd-ab}{N}E.$$

Dieses Netz ist eines der am häufigsten zu Messungen benutzten. Die Wheatstone'sche Brücke mit ihren vielen Abänderungen gehört hierher, die Anordnung des Differentialgalvanometers

einstimmung derselben, solange wir diese Messung auf die von der Entladung der Aureole hervorgerufene Zeichnung beschränken, nicht mehr, wenn wir von der ersten Linie der Aureole rückwärts zur Linie der blauen Entladung messen. In beiden Figuren zeigt es sich, dass die Entfernung dann nur noch etwa halb so gross ist. Ich erinnere daran, dass wir bei der intensiv blauen Entladung stets mehrere Linien erhalten haben, deren Enden sich durch besonders helle Punkte auszeichneten. Sobald jedoch die Aureole beginnt, nimmt die Intensität der blauen Entadung ab, offenbar infolge der starken Dämpfung durch das ferromagnetische Feld. So sehen wir auch in den Figg. 24 und 25 nur eine Linie der blauen Entladung, aber wir sehen auf der positiven Kreisbahn zwischen der ersten und zweiten Entladung der Aureole einen hellen Punkt (in den Figuren deutet ein Pfeil darauf hin), über dessen Bedeutung wir nach unseren bisherigen Beobachtungen nicht im Zweifel sein können. Er befindet sich um eine ganze Schwingungsdauer vom Endpunkt der blauen Entladungslinie entfernt, also da, wo die zweite blaue Linie sichtbar sein würde, falls keine Aureole vorhanden gewesen wäre. Man erhält den Punkt nicht regelmässig, und besonders dann nicht, wenn die Intensität in der Aureole gar zu gross ist. Für uns ist dieser Punkt ein Beweis, dass die Pulsation der blauen Entladung nicht plötzlich aufhört mit dem Beginn der Aureole, sondern neben der Entladung der Aureole weiter besteht. Vor allem aber erkennen wir, *dass der blaue Funke und die Aureole nicht in der gleichen Phase pulsiren*, sondern zwei nebeneinander herlaufende, besondere Ströme sind. In den Figg. 24 und 25 liegen die Phasen um annähernd 180° auseinander. Wir sind in der Lage uns an Hand der Charakteristik der Figg. 24 und 25 ein Entladungsdiagramm ähnlich wie in Fig. 19 zu construiren, zu welchem Zweck wir der besseren Uebersicht wegen den vom positiven Pol beschriebenen Kreis (die Charakteristik) abwickeln (Fig. 3 a), dann geben uns im Entladungsdiagramm Fig. 26 b die Abscissen die Zeit, die Ordinaten die Entladungen, die Curve *B* für die blauen Entladungen, *A* für die Aureole. Bei der Aufzeichnung dieses Diagramms haben wir zu beachten, dass die erste blaue Entladung auf der Charak-

teristik einen Punkt, der in der Bewegungsrichtung der Platte nicht merkbar in die Länge gezogen ist, gezeichnet hat, ein Zeichen, dass das Potential sehr schnell ansteigt und wieder auf Null abfällt. Es müssen der ansteigende und abfallende Ast der Curve dementsprechend nahe zusammenfallen. Der Punkt der zweiten, nicht mehr als Linie sichtbaren blauen Entladung erscheint in beiden Photogrammen auf der Charakteristik schon etwas mehr in die Länge gezogen, ein Zeichen, dass die Zu- und Abnahme des Potentiales nicht in so kurzer Zeit erfolgt ist, als bei der ersten blauen Entladung. Wir können daraus schliessen, dass sich die Curve der blauen Entladungen nach und nach verflacht. Die Curve für die Entladungen der Aureole verläuft nach der Charakteristik der Figg. 24 und 25 derart, dass sie sich mit der Curve der blauen Entladung schert. Auf der Charakteristik zeichnet

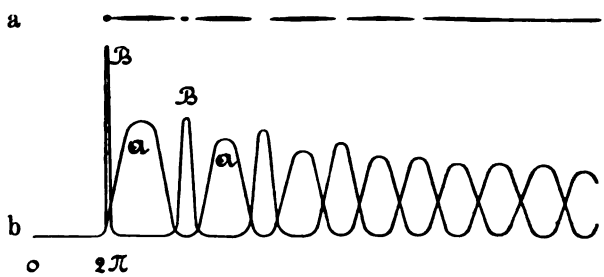


Fig. 26.

die Aureole anfänglich Striche, deren Länge sich über eine halbe Schwingungsdauer hinziehen. Jeder dieser Striche nimmt allmählich an Helligkeit (Dicke) zu und wieder ab. Erlauben wir uns aus der Lichtwirkung an den Polen auf die Potential-Zu- und Abnahme zu schliessen, so ergiebt sich daraus der ungefähre Verlauf der Curve für die Aureole. Die beiden vom positiven und vom negativen Pol beschriebenen Kreise bewahren jeder während der ganzen Entladungsdauer den ihnen eigenen Charakter; es geht daraus unzweifelhaft hervor, dass alle Teilentladungen gleich gerichtet und nicht oscillirend sind. Ferner erkennt man an der charakteristischen Verdickung der blauen Entladungslinie nach dem negativen Pol hin, dass die Entladung der blauen Funken und diejenige der

Aureole in der gleichen Richtung erfolgt. (Diese Verdickung zeigt sich nicht immer, und bei grossen Funkenlängen gar nicht; ist sie aber vorhanden, dann ist sie stets nach dem negativen Ende zu gelegen. Ich besitze auch eine grössere Anzahl Photogramme, bei denen die blaue Linie an der Stelle der Verdickung vielfach unterbrochen ist.) Wir haben demnach die Curve für die Aureole nach der gleichen Richtung hin aufzutragen wie diejenige für die blaue Entladung. Auf der Charakteristik der Figg. 24 und 25 sehen wir die hellen Striche für die Entladung der Aureole von Schwingung zu Schwingung länger werden, die dunkeln Zwischenräume verschwinden immer mehr, bis schliesslich die Zeichnung in eine ununterbrochene, allmählich an Helligkeit abnehmende Linie übergeht. Daraus haben wir den Schluss zu ziehen, dass auch die Curve der Aureole sich immer mehr verflacht und dass da, wo die Linie auf der Charakteristik einen continuirlichen Verlauf hat, die Pulsationen ganz aufgehört haben müssen und *die Entladung in continuirlichem Fluss übergegangen ist.* Das findet dann statt, wenn die Schwingungen beider Curven eine gleich grosse Amplitude haben und entgegengesetzt gerichtet sind. Bei Wechselstrom würde in diesem Falle die Summe beider Curven in jedem Augenblick gleich Null sein, bei pulsierendem Gleichstrom dagegen addiren sich die beiden Curven in jedem Augenblick zu dem Maximalwert jeder einzelnen Curve. Es ist dies unter anderem ein weiterer Beweis dafür, dass diese Entladungen pulsirender Gleichstrom, und kein Wechselstrom sind. Mit abnehmender Intensität der Aureole wird die Phasendifferenz zwischen den beiden Curven kleiner, was man in der Fig. 21, p. 1206 deutlich erkennen kann.

Die blaue Funkenentladung und die Aureole sind zwei nebeneinander herlaufende besondere Ströme, deren Phasen um so weiter auseinander liegen, je grösser die Intensität in der Aureole ist, und deren grösste Phasendifferenz 180° betragen kann; deren Ströme von gleicher Richtung pulsirend sind, und deren Pulsationen dann einen ununterbrochenen Abfluss[1]*) der Entladung herbeiführen, wenn ihre Amplituden entgegengesetzt gerichtet und in jedem Augenblick von gleicher Grösse sind.*

1) Man vgl. R. Colley, Wied. Ann. **44.** p. 115ff. 1891.

IX. Die Drehung der Aureole im Magnetfeld des Inductoriums erfolgt nach der Ampère'schen Regel wie in einem Gleichstrom Magnetfelde.

Durch Studium der Gestalt der Aureole im Magnetfel des eigenen Inductoriums wurde das Resultat erhalten, das *das magnetische Feld des Inductoriums unter normalen Verhältnissen kein Wechselstromfeld ist.* Hinsichtlich des Näheren verweise ich auf meine in den Verhandlungen zu Basel[1]) erschienene Arbeit, wo diesbezügliche Photogramme publicirt sind

X. Ermittelung der Schwingungsdauer aus den Photogrammen

Ganz besonders eignen müssen sich hierzu die scharf abgesetzten Linien in den Photogrammen der Figg. 18 und 20 aber auch die Charakteristik in den Figg. 21 und 23 bis 25 muss in dieser Hinsicht ziemlich genaue Resultate geben Kennt man die Umdrehungszahl des Motors, so lässt sich aus den Abständen der Linien bez. den Punkten und Strichen auf der Charakteristik die Zeit von einer Entladung zur anderen leicht bestimmen.

So machte z. B. bei der in Fig. 18 wiedergegebenen Entladung die lichtempfindliche Platte 17 Umdrehungen in der Secunde, und es ergiebt sich hieraus die Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Hauptlinien zu 0,0004 Sec. Wir haben gesehen, dass alle hier besprochenen Entladungen nicht oscillirende, sondern pulsirende, d. h. gleichgerichtete Entladungen waren. Bei Wechselstrom oder oscillirendem Strom im allgemeinen haben wir zwei Maxima der elektromotorischen Kraft in einer ganzen Schwingung (Periode). Bei pulsirenden (gleichgerichteten) Entladungen haben wir dagegen in einer Periode nur ein solches Maximum. Es kommt demnach in unserem Falle auf eine ganze Schwingung nur *eine* Entladung, und nicht deren zwei, wie bei oscillirenden Entladungen. Hiervon ausgehend ist *die Zeit von einer Entladung zur nächsten zugleich die Schwingungsdauer*, die bei unserem Photogramm Fig. 18

1) Fr. Klingelfuss, Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. 15. p. 158—165. 1902.

demnach 0,0004 Sec. beträgt, woraus sich 2500 ganze Schwingungen in der Secunde ergeben. Unter Benützung dieser so ermittelten Zahl in der Formel

$$\Delta_2 = \frac{J_1 10^6}{\pi p . K} \cdot \frac{n_2}{n_1}$$ [1])

berechnet sich die bei dieser Funkenentladung von 100 cm Länge inducirte Spannung Δ_2 zu $796 . 10^3$ Volt. Dabei haben wir zu berücksichtigen, dass p in obiger Formel die Polwechsel, d. h. die halbe Periode bedeutete. Für p haben wir demnach einzusetzen $2 . 2500$; J_1 betrug 20 Amp.; $K = 0{,}18$ Mikrof.; $n_2 = 90000$; $n_1 = 800$.

Vergleichen wir den auf diese Weise ermittelten Wert von Δ_2 mit früher von mir aus den Messungen der Spannung des primären Extrastromes und Multiplication derselben mit dem Windungverhältnis beider Spulen erhaltenen Werte für Δ_2, so finden wir durch Angliederung des Wertes an die Curve der Fig. 7 [2]) eine befriedigende Uebereinstimmung. Wir fürden daselbst durch Verlängerung der über ein Bereich von 10—90 cm reichenden Curve für 100 cm etwas über 10^5 Volt erhalten, sodass die Abweichung von höchstens 7 Proc. dieser beiden, auf gänzlich verschiedenem Wege erhaltenen Zahlen eine Bestätigung dafür ist, dass sich die Spannung der Funkenentladungen bei genauer Kenntnis der primären und secundären Windungszahlen einer Spule berechnen lässt entweder aus der Spannung des primären Extrastromes, oder aus der Schwingungsdauer der Entladung. Da sich die Schwingungsdauer mit grösserer Genauigkeit und weniger mühsam ermitteln lässt, als die Spannung des primären Extrastromes, so ist der letztere Weg der empfehlenswertere. Für die richtige Abmessung der Isolationsstärken ist die Kenntnis der bei Funkenentladungen vorkommenden Spannungen von ausserordentlicher Wichtigkeit, und man ist erst durch diese Erkenntnis in die Lage gekommen, den Spulen jene Abmessungen zu geben, die für deren Haltbarkeit erforderlich

---

1) Fr. Klingelfuss, Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel 13. p. 258. 1901; Ann. der Phys. 5. p. 862. 1901.

2) l. c. p. 250; l. c. p. 855.

bis 7711,76 Å. wurden durch Coincidenz der Spectren erster und zweiter Ordnung, die Linien von 7621,94 Å. bis 6811,34 Å. durch Coincidenz der Spectren zweiter und dritter Ordnung gemessen.

Die dritte Columne giebt den mittleren Fehler der einzelnen Beobachtung an, welcher im Durchschnitt 4 bis 5 Zehntel einer Ångströmeinheit beträgt. Bei einigen Messungsreihen wird der Fehler etwas grösser; das rührt, wie ich schon an anderer Stelle[1]) erwähnt habe, von der ungenügenden Achromatisirung der Objective des benutzten Spectralapparates für zur Coincidenz gebrachte Spectralgebiete her; besonders ist dies der Fall für das Uebereinanderfallen von Rot und Ultraviolett wie z. B. für das Intervall von 7832,56 Å. bis 7711,76 Å.

Vergleicht man unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen die gegebenen Wellenlängen des Eisenspectrums mit denen der Spectren der Alkalien und Erdalkalien, so wird man zu dem Resultat kommen, dass eine Verunreinigung der Spectren dieser Elemente durch Eisen oder umgekehrt nicht stattgefunden hat.

Eine Stütze erhält dieser Schluss durch die Thatsache, dass für das äusserste Ultrarot des Eisenspectrums eine Belichtungszeit von etwa einer Stunde nötig war, um überhaupt ein entwickelungsfähiges Bild zu erzielen, während dies bei den anderen Elementen schon nach wenigen Minuten gelang; andererseits waren im ultraroten Spectrum des „reinen" Kohlebogens nur die Kohlebanden zu bemerken, die sich etwa bis 8200 Å. erstreckten, und ferner ergab der Vergleich des Spectrums des benutzten Eisens mit dem Atlas des Eisenspectrums von Kayser und Runge keine einzige falsche Linie im sichtbaren Spectralgebiet.

Letztere Thatsache schliesst jedoch die Möglichkeit noch nicht aus, dass das hier gegebene rote und ultrarote Eisenspectrum einige Kohlenlinien enthält; denn selbst das reinste Schmiedeeisen, wie es bei vorliegender Untersuchung zur Verwendung kam, ist niemals ganz frei von Kohle, welche Thatsache im sichtbaren Spectralgebiet allerdings wenig oder gar nicht hervortritt. Ob und inwieweit dies auch für das rote

1) l. c. 9. p. 246. 1902.

einer harten Isolirmasse eingebettet sind, ist es geradezu unmöglich, ohne Zerstörung der Spule auch nur annähernd die Windungszahl durch Nachzählen ermitteln zu können.

Mit Hülfe der Formel

$$\Delta_2 = \frac{J_1 T 10^6}{2\pi K} \cdot \frac{n_2}{n_1}$$

sind wir in der Lage, durch Einschlagen des im Folgenden skizzirten Weges die Windungszahl der secundären Spule mit befriedigender Annäherung zu bestimmen.

Da die Minimalspannung einer Entladung für eine bestimmte Funkenlänge mit der Form der positiven Spitze des Entladungspoles sich ändert, so thut man gut Δ_2 für ganz bestimmte Entladungspole (positive Spitze und negative Platte) und die in Frage stehende Funkenlänge mit Hülfe eines Inductoriums zu ermitteln, dessen Windungszahlen bekannt sind. Dabei beachte man die Regel, wonach als Maassstab für die thatsächliche Erreichung einer bestimmten Funkenlänge der Magnetisirungsstrom J_1 nicht höher genommen werden soll, als dass von 10 Unterbrechungen 8—9 Funken überspringen und 1—2 Entladungen aussetzen. Indem man nun diese selben Entladungspole auf das auf seine Windungszahl zu untersuchende Inductorium aufsetzt, ermittelt man diejenige günstigste Capacität K und denjenigen günstigsten Magnetisirungsstrom J_1, mit dem bei diesem Inductorium ebenfalls von 10 Unterbrechungen 8—9 Funken springen und 1—2 Entladungen aussetzen. Das findet statt mit der gleichen Spannung Δ_2, die wir an dem Apparat mit bekannter Windungszahl ermittelt hatten. Aus der Schwingungsdauer T, die wir durch photographische Aufnahme eines dieser Funken in bekannter Weise ermitteln, des abgelesenen Wertes für J_1, der eingeschalteten Capacität K und unter Benützung des obigen Wertes für Δ_2 können wir das Windungsverhältnis n_2/n_1 mit Hülfe obiger Formel berechnen, und erhalten daraus durch Nachzählen der Windungen auf der primären Spule die secundäre Windungszahl. Bei der Bestimmung von Δ_2 ist es unter Umständen, insbesondere wenn die Beobachtungen zeitlich weit auseinander liegen, nötig, den Barometerstand, die Temperatur und den Feuchtigkeitsgehalt der Luft zu notiren

und bis auf weiteres die Prüfung der in Frage steh
Spule unter möglichst ähnlichen Zuständen vorzunehmen

Ich betrachte die vorliegenden Mitteilungen keine
als abgeschlossene Arbeit, sondern deren Ausarbeitung
Nachprüfung unter anderen Versuchsbedingungen als
wendigkeit. Die zeitraubenden Versuche neben meiner l
ichen Thätigkeit haben mich veranlasst, diese Arbeiten
mit vorläufig abzuschliessen.

Basel, Mai 1902.

(Eingegangen 8. October 1902.)

16. *Ueber die Elektrostriction des Glases; von A. Wüllner und Max Wien.*

Bezeichnungen.

α Ausschlag des ballistischen Galvanometers bei der Elektrostriction.
β Scalenteile der Capillare.
C Capacität.
d Dicke der Glaswand.
δ Dichte des Glases.
E_a E_c E_s Elasticitätscoefficient (aus Longitudinalton, aus Compressions- und Elektrostrictionsversuchen).
ε Dielektricitätsconstante.
e Elektricitätsmenge.
γ Specifische Wärme.
h_a h_i Aeussere und innere elektrische Flächendichte.
j Mechanisches Wärmeäquivalent.
$\varkappa$ Kubischer Ausdehnungscoefficient.
l Länge der Glasröhren.
λ Leitungsfähigkeit des Glases.
p_a p_i Aeusserer und innerer Druck.
Q Wärmemenge.
r_a r_i Aeusserer und innerer Radius.
$\mathfrak{R}_1$ Reductionsfactor des Galvanometers, $\mathfrak{R}_2$ der Capillare.
σ Verhältnis der Quercontraction zur Längsdilatation.
τ Correctionsfactor für Compression.
ϑ Temperatur, T absolute Temperatur.
V Potential.
W Widerstand.
p Ausschlag des ballistischen Galvanometers bei der Messung der Dielektricitätsconstante.
p' Ausschlag des Elektrometers.

Im Anschluss an eine Besprechung der Arbeit von More[1]) über die Längenänderung eines Glascylinders im elektischen Felde in unserem physikalischen Colloquium sahen ir uns veranlasst, die grossen Widersprüche zwischen den perimentellen Resultaten von More, Quincke[2]) und

1) L. T. More, Phil. Mag. (5) **50.** p. 198—210. 1900.
2) G. Quincke, Wied. Ann. **10.** p. 161. 374. 513. 1880; **19.** p. 545. 83.

Cantone[1]), wenn möglich, durch weitere Versuche aufzuklären. Quincke fand bei der Elektrostriction von Kugel- und Cylindercondensatoren aus Glas die Aenderungen der Dimensionen besonders bei Flintglas kleiner, als sie sich aus den elektrostatischen Druckkräften und den auf gewöhnlichem Wege bestimmten Elasticitätscoefficienten ergeben. Wenn man demnach aus seinen Elektrostrictionsversuchen den Elasticitätscoefficienten berechnet, so findet man ihn — bis zum doppelten Wert — *zu gross.* Demgegenüber sind nach Cantone und Sozzani die Dilatationen zu gross, der hieraus berechnete Elasticitätscoefficient mithin *zu klein* und zwar bis zu $^1/_3$ seines Wertes. More schliesslich beobachtete keine Längenänderung seines Glascylinders entsprechend der Rechnung, nach welcher die elektrostatischen Druckkräfte bei der getroffenen Versuchsanordnung ebenfalls keine Verlängerung bewirken. Verglichen mit der Magnetostriction würde sich Glas nach Quincke wie Nickel, nach Cantone wie Eisen und nach More indifferent verhalten.

Unerwartete Fehlerquellen und experimentelle Schwierigkeiten einerseits, die Abhängigkeit der Resultate von der Glassorte andererseits zwangen uns, die Versuche sehr viel weiter auszudehnen, als es anfangs in unserer Absicht lag. Obgleich unsere Resultate über die inneren Ursachen der Erscheinung noch keine Klarheit bringen, so soll doch im Folgenden darüber berichtet werden, da die experimentellen Daten, wie wir glauben, zur Genüge festgestellt sind, und weitere Versuche in derselben Richtung nichts Neues mehr ergeben dürften.

Die Beobachtung der Verlängerung von Glasröhren erschien uns nicht sicher genug, weil diese Längenänderungen ganz ausserordentlich klein sind, und in einer eventuellen Biegung der ganzen Röhre eine grosse und schwer zu vermeidende Fehlerquelle liegt.

Mehr Erfolg schien uns die Beobachtung der Volumenänderung von Kugel- und Cylindercondensatoren zu versprechen. Die Methode, welche wir anwandten, war im Princip dieselbe wie die von Quincke. Unsere Aufgabe bestand im wesentlichen darin, die Quincke'sche Versuchsanordnung so umzu-

1) M. Cantone, Rend. d. Acc. dei Lincei (4) **4.** 1. Sem. p. 344 u. p. 471. 1888 und M. Cantone u. F. Sozzani, Rend. d. R. Ist. Lomb. II. **41.** 1900. Vgl. auch P. Sacerdote, Journ. d. phys. et chim. (7) **20.** p. 289. 1900.

gestalten, dass die vielen bei diesen Versuchen vorhandenen Fehlerquellen, welche seine Ergebnisse unsicher erscheinen lassen, möglichst vermieden wurden.

Die wesentlichste Abänderung bestand darin, dass wir nicht das *Potential* der elektrischen Ladung bestimmten, sondern die *Elektricitätsmenge*, mit welcher die Glascondensatoren geladen wurden, indem dieselbe im Moment der Ladung bez. Entladung durch ein ballistisches Galvanometer gesandt wurde. Welche Vorteile dies hat, soll weiter unten erörtert werden; zunächst müssen wir die Formeln für die Elektrostriction etwas umgestalten, indem wir in ihnen an Stelle des Potentiales die Elektricitätsmenge einführen.

Ableitung der Elektrostrictionsgleichungen.

Ist V das Potential, ε die Dielektricitätsconstante, r_a der äussere, r_i der innere Radius der Kugel, $d = r_a - r_i$ die Wandstärke, E der Elasticitätscoefficient, p_a der Druck aussen, p_i innen, so ergiebt sich unter Voraussetzung, dass nur die elektrischen Druckkräfte in Betracht kommen, aus den Lamé'schen Gleichungen die Volumenvermehrung des inneren Hohlraumes der *Kugel*:

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{3}{4\,d\,E}(p_i - p_a) = \frac{3\,\varepsilon\,V^2}{8\,\pi\,d^2\,E}\left(1 - \frac{d}{2\,r_i}\right);$$

wenn man statt des Potentiales V die Elektricitätsmenge e durch die Gleichung:

$$V = \frac{e}{C} = \frac{e\,d}{\varepsilon\,r_a\,r_i} = \frac{e\,.\,d}{\varepsilon\,r_i^2\left(1 + \frac{d}{r_i}\right)}$$

einführt, so wird:

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{3\,e^2}{8\,\pi\,E\,\varepsilon\,r_i^4}\left(1 - \tfrac{5}{2}\,\frac{d}{r_i}\right)$$

oder

$$\Delta v = \frac{e^2}{2\,\varepsilon\,r_i\,E}\left(1 - \tfrac{5}{2}\,\frac{d}{r_i}\right) \quad \text{und} \quad E = \frac{e^2\left(1 - \frac{5}{2}\,\frac{d}{r_i}\right)}{2\,\varepsilon\,r_i\,\Delta v}.$$

Bei dem Cylinder liegt die Sache insofern etwas complicirter als bei gleichem Potential die Druckdifferenz $p_i - p_a$ auf den halbkugelförmigen Endflächen grösser ist, als auf den Cylinderwänden. Wie Sacerdote[1]) hervorhebt, hat Quincke diesen Umstand gar nicht, Lorberg[2]) in unrichtiger Weise in

1) P. Sacerdote, l. c. p. 333 u. 339.
2) H. Lorberg, Wied. Ann. 21. p. 300. 1884.

seinen Formeln berücksichtigt. Die Ableitung von Sacerdote ist thermodynamisch; der Uebersichtlichkeit halber seien hier die Gleichungen nochmals direct aus den Lamé'schen entwickelt.

Den Druck auf die Halbkugeln $p_i' - p_a'$ teilen wir in zwei Teile, von denen der eine gleich dem Druck $p_i - p_a$ auf der Cylinderwand ist, der andere gleich der Differenz, also

$$p_i' - p_a' = [p_i - p_a] + [(p_i' - p_a') - (p_i - p_a)].$$

Wir können somit zunächst die Lamé'schen Gleichungen für Cylinder bei überall gleichem Ueberdruck $p_i - p_a$ benutzen, und dann die Wirkung des überschüssiges Druckes auf die Endflächen hinzufügen.

Die Lamé'schen Gleichungen lauten für einen Cylinder:

$$\left(\frac{\Delta v}{v}\right) = \frac{3}{E}(1 - 2\sigma)\frac{r_i^2 p_i - r_a^2 p_a}{r_a^2 - r_i^2} + 2(1 + \sigma)\cdot\frac{r_a^2(p_i - p_a)}{E\cdot(r_a^2 - r_i^2)},$$

worin σ das Verhältnis von Quercontraction zu Längsdilatation ist. Da in unserem Fall $r_i^2 p_i = r_a^2 p_a$ ist, fällt das erste Glied fort:

$$\left(\frac{\Delta v}{v}\right) = \frac{2(1+\sigma)}{E}\cdot\frac{r_a^2(p_i - p_a)}{r_a^2 - r_i^2} = \left[\frac{1+\sigma}{E}\cdot\frac{r_i}{d}\left(1 + \frac{3d}{2r_i}\right)\right](p_i - p_a).$$

Ist h die elektrische Flächendichte, so ist

$$p_i = \frac{2\pi h_i^2}{\varepsilon}, \quad p_a = \frac{2\pi h_a^2}{\varepsilon}, \quad p_i - p_a = \frac{2\pi}{\varepsilon}(h_i^2 - h_a^2),$$

$$h_i = \frac{e}{2\pi r_i l}, \quad h_a = \frac{e}{2\pi r_a l} = \frac{e}{2\pi l r_i\left(1 + \frac{d}{r_i}\right)},$$

$$e = \frac{V\varepsilon l}{2\ln\frac{r_a}{r_i}} = \frac{V\varepsilon l}{2\frac{d}{r_i}\left(1 - \frac{d}{2r_i}\right)}$$

und

$$p_i - p_a = \frac{\varepsilon V^2}{4\pi d r_i}\left(1 - \frac{d}{2r_i}\right), \quad \left(\frac{\Delta v}{v}\right) = \frac{1+\sigma}{E}\frac{\varepsilon V^2}{4\pi d^2}\left(1 + \frac{d}{r_i}\right).$$

Der überschüssige Druck auf den Halbkugeln ist:

$$(p_i' - p_a') - (p_i - p_a) = \frac{\varepsilon V^2}{2\pi d r_i}\left(1 - \frac{d}{2r_i}\right) - \frac{\varepsilon V^2}{4\pi d r_i}\left(1 - \frac{d}{2r_i}\right)$$
$$= \frac{\varepsilon V^2}{4\pi d r_i}\left(1 - \frac{d}{2r_i}\right).$$

Dieser Druck verursacht eine Kraftwirkung in Richtung der Cylinderaxe gleich

$$\frac{\varepsilon V^2 r_i}{4d}\left(1 - \frac{d}{2r_i}\right).$$

Die Kraft verlängert den Cylinder bei gleichzeitiger Quercontraction. Daraus erfolgt eine weitere Volumenveränderung:

$$\left(\frac{\Delta v}{v}\right)' = \frac{1-2\sigma}{8E} \cdot \frac{\varepsilon V^2}{4d^2}\left(1-\frac{d}{r_i}\right),$$

$$\left(\frac{\Delta v}{v}\right) + \left(\frac{\Delta v}{v}\right)' = \frac{\varepsilon V^2}{8\pi d^2 E}\left\{2(1+\sigma)\left(1+\frac{d}{r_i}\right) + (1-2\sigma)\left(1-\frac{d}{r_i}\right)\right\}$$

$$= \frac{3\varepsilon V^2}{8\pi d^2 E}\left\{1+\frac{d}{3r_i}(1+4\sigma)\right\}.$$

Oder, da $v = r_i^2 \pi l$:

$$(\Delta v) + (\Delta v)' = \frac{3\varepsilon V^2}{8d^2 E} r_i^2 l\left\{1+\frac{d}{3r_i}(1+4\sigma)\right\}.$$

Hierzu muss die Volumenänderung der Halbkugeln addirt werden:

$$(\Delta v)_k = \frac{\varepsilon V^2 r_i^2}{2d^2 E}\left(1-\frac{d}{2r_i}\right).$$

Also

$$\sum(\Delta v) = \frac{3\varepsilon V^2 r_i^2}{8d^2 E}\left\{l\left(1+\frac{d}{3r_i}(1+4\sigma)\right) + \tfrac{4}{3} r_i\left(1-\frac{d}{2r_i}\right)\right\}.$$

Hierin führen wir nun an Stelle des Potentiales V die Elektrizitätsmenge $e = V(C_1 + C_2)$ ein, worin C_1 die Capacität des Cylinders, C_2 die der Halbkugeln ist:

$$C_1 + C_2 = \frac{\varepsilon r_i}{2d}\left\{l + 2r_i\left(1+\frac{d}{2r_i}\right)\right\}\frac{1}{1-\frac{d}{2r_i}},$$

$$\sum(\Delta v) = \tfrac{3}{2}\frac{e^2}{E.\varepsilon}\left[\frac{l\left\{1+\frac{d}{3r_i}(1+4\sigma)\right\} + \frac{4}{3}r_i\left(1-\frac{d}{2r_i}\right)}{\left\{l+2r_i\left(1+\frac{d}{2r_i}\right)\right\}^2}\right]\left(1-\frac{d}{r_i}\right).$$

Ist l gross gegen r_i, so wird:

$$\sum(\Delta v) = \tfrac{3}{2}\frac{e^2}{E.\varepsilon}\left[\frac{1-\frac{2d}{3r_i}(1-2\sigma)}{l+\frac{8r_i}{3}}\right].$$

Setzen wir $\sigma = 0{,}2$ (vgl. unten p. 1250) so wird

$$\sum(\Delta v) = \tfrac{3}{2}\cdot\frac{e^2}{E\varepsilon}\,\frac{1-0{,}4\frac{d}{r_i}}{l+\frac{8}{3}r_i},$$

$$E = \tfrac{3}{2}\,\frac{e^2}{\varepsilon.\sum(\Delta v)}\cdot\frac{1-0{,}4\frac{d}{r_i}}{l+\frac{8}{3}r_i}.$$

E.

Einstein, A., Ueber die thermodynamische Theorie der Potentialdifferenz zwischen Metallen und vollständig dissociirten Lösungen ihrer Salze und über eine elektrische Methode zur Erforschung der Molecularkräfte 8, 798. — Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik 9, 417.

Emden, R., Beiträge zur Sonnentheorie 7, 176.

Erhard, Th., Eine Fehlerquelle bei magnetometrischen Messungen 9, 724.

Eversheim, P., Bestimmung der Leitfähigkeit und Dielektricitätsconstanten von Lösungsmitteln und deren Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bis über den kritischen Punkt 8, 589.

Exner, F. M., Ueber den Gleichgewichtszustand eines schweren Gases 7, 683; 9, 967.

F.

Färber, A., Ueber das Zeemanphänomen 9, 886.

Fellinger, R., Bestimmung der Dielektricitätsconstanten von Krystallen im homogenen elektrischen Felde 7, 333.

Feussner, W., Ueber Stromverzweigung in netzförmigen Leitern 9, 1304.

Fischer, K. T. u. Alt, H., Siedepunkt, Gefrierpunkt und Dampfspannung des reinen Stickstoffs bei niedrigen Drucken 9, 1149.

Forch, C., Das Brechungsvermögen von Lösungen in Schwefelkohlenstoff 8, 675.

Friedrich, W., Ueber Entstehung des Tones in Labialpfeifen 7, 97.

G.

Gallenkamp, W., Eine neue Bestimmung von Capillaritätsconstanten mit Adhäsionsplatten 9, 475.

Garbasso, A., Ueber die Entladungen eines Condensators durch *n* parallelgeschaltete Drähte 8, 890.

Gehrcke, E., Ueber den Geschwindigkeitsverlust, welchen die Kathodenstrahlen bei der Reflexion erleiden 8, 81, 480.

v. Geitler, J., Ueber die durch Kathodenstrahlen bewirkte Ablenkung der Magnetnadel 7, 935.

Goldhammer, D. A., Ueber die Theorie des Flüssigkeitsunterbrechers 9, 1070.

Goldstein, E., Ueber den Einfluss der Lichtbrechung auf Beobachtungen an Geissler'schen Röhren 8, 94.

Graetz, L., Ueber eigenthümliche Strahlungserscheinungen 9, 1100.

Grunmach, L., Bemerkung zu meiner Abhandlung „Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung flüssiger Luft" 7, 236. — Neue, nach der Capillarwellenmethode ausgeführte Bestimmungen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten 9, 1261.

Grützner, P., Ueber das Mundbarometer 9, 238.

H.

Hagen, E. u. Rubens, H., Das Reflexionsvermögen einiger Metalle für ultraviolette und ultrarote Strahlen 8, 1. — Die Absorption ultravioletter, sichtbarer und ultraroter Strahlen in dünnen Metallschichten 8, 432.

Hagenbach, A., Elektrolytische Zellen mit gasförmigem Lösungsmittel 8, 568. — Ueber das Lithiumspectrum 9, 729.

Hausrath, H., Eine Differentialmethode zur Bestimmung kleiner Gefrierpunktsdepressionen 9, 522.

Henning, F., Ueber radioactive Substanzen 7, 562. — Vergleichende Messungen des elektrischen Potentiales mittels der Flamme und eines aus radioactiver Substanz bestehenden Collectors 7, 893.

Hess, H., Elasticität und innere Reibung des Eises 8, 405.

Heydweiller, A., Ueber Selbstelektrisirung des menschlichen Körpers 8, 227.

Hittorf, W., Bemerkungen zum Aufsatze der Herren Nernst und Riesenfeld: „Ueber elektrolytische

Dimensionen.

Die Bestimmung der Dimensionen geschah bei den Kugeln durch Bestimmung des Inhaltes und Wägungen der mit Wasser gefüllten Kugeln in Luft und in Wasser; bei den Röhren wurde die Länge gemessen, Radius und Wandstärke wurden aus Gewicht, spec. Gewicht und innerem Volumen berechnet. Sämtliche Bestimmungen wurden mehrfach wiederholt und controlirt. Die Resultate sind unten in den Tabellen I und II angegeben.

Messung der Dielektricitätsconstante und der Leitfähigkeit der Gläser.

Die genaue Bestimmung der Dielektricitätsconstante bietet wegen Leitung und Rückstandsbildung im Glase einige Schwierigkeiten. Dieselben sollen weiter unten an einem Beispiel eingehender besprochen werden.

Die Capacität der Glasröhre bez. Kugeln wurde mit Hülfe eines ballistischen Galvanometers gemessen und zwar wurde zu Beginn der Versuche in der Weise verfahren, dass der Glascondensator auf ein bekanntes Potential geladen und dann durch ein Thomson'sches Galvanometer, dessen Reductionsfactor vorher bestimmt war, entladen wurde. Aus der so gemessenen Elektricitätsmenge und dem Potential wurde die Capacität, und aus ihr und den Dimensionen die Dielektricitätsconstante berechnet. Später wurde die Messung dadurch vereinfacht, dass der Glascondensator mit einem Luftcondensator bekannter Capacität verglichen wurde, indem beide auf das gleiche Potential geladen und die Ausschläge des ballistischen Galvanometers verglichen wurden.

Die Verhältnisse bei der Messung der Dielektricitätsconstante sollten möglichst denen bei der Beobachtung der Elektrotriction angepasst werden. Da zur Ablesung der Volumenänderung eine Zeit von einigen Secunden nach erfolgter Ladung nothwendig war, so wurde dementsprechend auch die Entladung des Glascondensators durch das ballistische Galvanometer bei verschiedenen Ladungszeiten beobachtet; dieselben waren im allgemeinen 1, 2 und 10 Sec. Bei den schlecht leitenden Glasorten war die hierbei auftretende Differenz der Ladung gering,

bei den besser leitenden jedoch zum Teil recht erheblich. Zur Berechnung der Elektrostriction wurde der Wert für 2 Sec. benutzt. Da bei der Elektrostriction unsere Glascondensatoren in schmelzendem Eise lagen, so wurde auch die Dielektricitätsconstante bei 0° C. bestimmt. Die Aenderung mit der Temperatur ist übrigens nur bei gut leitenden Glassorten erheblich.

Beispiel: Italienische Röhre $V = 9$ Accumulatoren.
Luftcondensator $C_1 = 1004$. $\varphi = 43{,}6$ 43,5 43,5 Mittel 43,53.

		φ		
Glasröhre	$t_1 = 1''$	100,5	101,0	Mittel 100,75
„	$t_1 = 2$	101,0	102,0	„ 101,5
„	$t_2 = 10$	103,5	102,8	„ 103,15

Luftcondensator $\varphi = 43{,}7$ 43,7 43,8 Mittel 43,73.

Hieraus C und $\varepsilon = C/287{,}6$.

$t_1 =$	1″	2″	10″
$C =$	2321	2337	2376
$\varepsilon =$	8,07	8,12	8,26

Die Tab. I, p. 1225, enthält die Resultate der Messung der Dielektricitätsconstante für alle untersuchten Röhren und Kugeln.

Die Leitfähigkeit λ der Glassorten wurde gleichzeitig aus der Entladungsdauer des sich selbst überlassenen Glascondensators bestimmt. Es ist der Widerstand des Condensators $W = t_0 / C \ln \varphi_1 / \varphi_0$, worin φ_1 den Ausschlag bei sofortiger Entladung, φ_0 den Ausschlag nach der Zeit t_0 bedeutet. Wegen der Rückstandsbildung ist diese Bestimmung jedoch unsicher, die Leitungsfähigkeit erscheint wesentlich zu hoch. Daher wurde am Schluss der Versuche die Leitungsfähigkeit der Röhren und Kugeln nochmals auf andere Weise bestimmt. Mittels einer Hochspannungsdynamomaschine wurde ein constantes Potential bis zu 4200 Volt erzeugt und mit einem Hochspannungsvoltmeter von Siemens & Halske gemessen. Der Strom wurde durch den Glascondensator und ein Galvanometer von bekannter Empfindlichkeit geschlossen. Aus Strom und Potential wurde der Widerstand und daraus die Leitfähigkeit der Glassorte berechnet. Wegen der magnetischen Störungen durch die Dynamomaschine konnten wir unser empfindliches Thomson'sches Galvanometer für diese Versuche

Capacität, Dielektricitätsconstante und Leitfähigkeit der Glascondensatoren.

Nr.	Bezeichnung	l	r_i	d	C_1	C_2	C_{10}	ε_1	ε_2	ε_{10}	W (Ohm)	λ
1	Th. R.	144,7	1,351	0,106	7990	8350	8870	8,22	8,60	9,12	$5{,}1 \cdot 10^{9}$	$1{,}6 \cdot 10^{-23}$
2	Th. K.	—	5,338	0,095	2794	2850	2935	9,15	9,34	9,61	$5{,}0 \cdot 10^{10}$	$5{,}4 \cdot 10^{-24}$
3	Ph. R.	140,3	1,846	0,124	8442	8531	8703	7,65	7,73	7,88	$4{,}5 \cdot 10^{10}$	$1{,}6 \cdot 10^{-24}$
4	Ph. K.	—	6,803	0,127	3123	3159	3204	8,42	8,52	8,64	—	—
5	It. R.	52,2	0,681	0,066	2321	2337	2376	8,07	8,12	8,26	$2{,}6 \cdot 10^{11}$	$1{,}6 \cdot 10^{-24}$
6	B. K.	—	3,496	0,0622	1494	1506	1520	7,49	7,55	7,88	—	—
7	Bl. R. I	125,8	1,126	0,0815	6095	6172	6221	6,49	6,57	6,62	$1{,}27 \cdot 10^{11}$	$6{,}8 \cdot 10^{-25}$
8	Bl. R. II	128,9	1,121	0,0693	7606	7650	7702	6,94	6,99	7,03	$7{,}5 \cdot 10^{10}$	$9{,}5 \cdot 10^{-25}$
9	477III R. I	119,0	1,160	0,078	6076	6076	6076	6,51	6,51	6,51	$2{,}3 \cdot 10^{11}$	$3{,}7 \cdot 10^{-25}$
10	477III R. II	120,1	1,189	0,075	6538	6538	6538	6,61	6,61	6,61	$2{,}2 \cdot 10^{11}$	$3{,}7 \cdot 10^{-25}$
11	D. F. R. I	88,0	1,524	0,120	4390	4390	4403	7,30	7,30	7,32		
12	D. F. R. II	143,4	1,487	0,1447	5658	5679	5718	7,20	7,22	7,27		
13	D. F. R. III	140,3	1,531	0,0953	8634	8654	8674	7,28	7,30	7,32		
14	M. F. R.	128,0	1,18	0,31	1942	1946	1956	6,86	6,88	6,91		
15	L. F. R. I	144,1	1,270	0,111	6674	6695	6740	7,62	7,64	7,70	$\lambda < 10^{-25}$	
16	L. F. R. II	144,5	1,103	0,141	4271	4303	4340	7,02	7,07	7,13		
17	F. K. I	—	4,166	0,0584	3250	—	3267	10,80	—	10,88		
18	F. K. II	—	4,245	0,0415	—	3969	—	—	9,05	—		
19	F. K. III	—	4,282	0,036	4478	4500	4511	8,72	8,76	8,78		

nicht benutzen, sondern mussten es durch ein d'Arsonalgalvanometer von nur $4{,}4 \cdot 10^{-9}$ Ampère Empfindlichkeit ersetzen. Widerstände von über 10^{12} Ohm liessen sich mithin nicht mehr bestimmen. Unmittelbar nach dem Schliessen ist der Strom sehr viel stärker, da eine grosse Elektricitätsmenge zur Rückstandsbildung im Glase verbraucht wird. Die Intensität sinkt zuerst schnell, dann immer langsamer, bis nach etwa einer Vietelstunde der constante Wert erreicht wurde. Die beiden letzten Columnen der Tab. I enthalten die in dieser Weise gemessenen Widerstände (W) und Leitungsfähigkeiten (λ). Die Temperatur war stets 0^0 C.

Die Dielektricitätsconstanten der Röhren liegen sämtlich zwischen den Werten 6,51 und 8,60. Die Kugeln zeigen höhere Werte. Die Ursache dürfte, wie auch Quincke hervorhebt, in der Ungleichmässigkeit der Wandstärke der Kugeln zu suchen sein. Falls bei einer mittleren Dicke von 1 mm die eine Halbkugel 0,5 mm, die andere 1,5 mm dick wäre, so würde sich die Dielektricitätsconstante um über 30 Proc. zu gross ergeben. Wir haben nach der Untersuchung einige Glaskugeln zerbrochen und die Wandstärke nachgemessen. Dabei ergaben sich besonders bei den vor der Lampe geblasenen dünnen Flintglaskugeln sehr erhebliche Unterschiede.

Auf die in der obigen Art gemessene Dielektricitätsconstante ist daher bei Kugeln nicht viel Wert zu legen, und wir werden der Wahrheit näher kommen, wenn wir statt deren den bei Röhren aus gleichem Glase gefundenen Wert von ε bei den Kugeln ebenfalls benutzen. Also für Nr. 2 Th. K. $\varepsilon = 8{,}60$ etc.

Bei den Röhren ist die Ungleichmässigkeit der Wandstärke viel geringer. Immerhin ist es möglich, dass die Dielektricitätsconstante durchweg um einige Procent zu gross ausgefallen ist. Der Wert des aus der Elektrostriction berechneten Elasticitätsmoduls wurde, da ε im Nenner steht, dadurch etwas zu klein. Bei Besprechung der Resultate kommen wir nochmals hierauf zurück.

Der absolute Wert der Dielektricitätsconstante ist am grössten bei den gut leitenden Glassorten und auch die Zunahme der Dielektricitätsconstante mit der Ladungsdauer ist um so stärker, je besser das Glas leitet. Für beides ist die Ursache in der Rückstandsbildung zu suchen.

Versuche über die Dielektricitätsconstante der italienischen Röhre.

Die grossen Differenzen zwischen den von uns gefundenen Dielektricitätsconstanten verschiedener Glassorten (6,6—10,8) und den von Hrn. Cantone angegebenen Werten (2,73—4,19) erschienen uns auffallend, und wir baten daher Hern. Cantone, uns eine der von ihm benutzten Röhren zu schicken. Hr. Cantone war so freundlich, dieser Bitte zu entsprechen und wir erhielten von ihm die in seiner Arbeit mit Nr. 9 bezeichnete Röhre zugesandt. An derselben wurden nun zunächst eine Reihe von Versuchen über die Dielektricitätsconstante angestellt, und zwar wurde dabei sowohl unsere ballistische Methode als auch die von Hrn. Cantone angewendete elektrometrische Methode benutzt und endlich auch Messungen mit Wechselstrom und Telephon gemacht. Später wurde die Röhre auch auf ihre Elektrostriction untersucht; in den Tabellen figurirt sie unter der Bezeichnung It. R. „italienische Röhre". Einerseits um jeden Zweifel an der Richtigkeit unserer Werte für die Dielektricitätsconstanten zu heben, andererseits weil das dielektrische Verhalten leitenden Glases vielleicht von allgemeinerem Interesse ist, seien hier die Resultate unserer Versuche mitgeteilt.

Wir erhielten die Röhre an dem einen Ende halbkugelförmig zugeschmolzen, an dem anderen Ende offen. Da wir sie nicht der Gefahr des Glasblasens aussetzen wollten, wurde sie so, wie sie war, untersucht.

Zu diesem Zweck wurde die Röhre bis zur Höhe von 8,7 cm mit Quecksilber gefüllt und ebensoweit in ein ebenfalls mit Quecksilber gefülltes weiteres Glasgefäss hineingesteckt. Das Quecksilber innen und aussen bildete die Belegungen des Glascondensators. Die Capacität dieses aus einer Halbkugel und einem Cylinder bestehenden Condensators beträgt:

$$C = \frac{\varepsilon}{2}\left\{\frac{l}{\ln\frac{r_a}{r_i}} + \frac{r_a r_i}{d}\right\}.$$

Wenn wir hierin $l = 48{,}0$, $r_a = 0{,}747$, $r_i = 0{,}681$ einsetzen, so erhalten wir $C = \varepsilon(257{,}5 + 3{,}8) = \varepsilon \cdot 261{,}3$ und $\varepsilon = C/261{,}3$. Die Capacität C dieses Glascondensators wurde nun nach den oben genannten verschiedenen Methoden mit der Capacität C_1

eines Luftcondensators verglichen. Der *Luftcondensator* bestand aus zwei concentrischen Cylindern aus Zinkblech von 99,8 cm Länge. Der innere Radius des äusseren Cylinders r_a betrug 31,77 cm, der äussere Radius des inneren Cylinders r_i 30,12 cm. Hiernach wird die Capacität

$$C_1 = \frac{l}{2 \ln \frac{r_a}{r_i}} = 936 \text{ cm}.$$

Die Capacität der Zuleitungen wurde auf etwa 15 cm geschätzt, sodass die *Rechnung* für die Capacität des Luftcondensators $C_1 = 951$ cm ergiebt.

Die *Messung* von C_1 erfolgte in der Weise, dass der Condensator auf ein bekanntes Potential geladen, und dann durch ein Galvanometer mit bekanntem ballistischen Reductionsfactor entladen wurde. Das Potential wurde mit einem Siemens'schen Torsionsgalvanometer gemessen. Die Bestimmung des Reductionsfactors geschah einmal, indem ein Elliot'scher Glimmercondensator von 0,05 Mikrof. Capacität mit einem Clark geladen und durch das Galvanometer entladen wurde, das andere Mal unter Benutzung einer Hülfsspule nach der Thomson'schen Methode. Wir erhielten als Reductionsfactor $4{,}77 \cdot 10^{-11}$ bez. $4{,}74 \cdot 10^{-11}$, im Mittel also $4{,}755 \cdot 10^{-11}$ und als Capacität des Luftcondensators 1004. Am Schluss der Versuche wurde die Messung wiederholt und ergab nach neuer Aichung des Galvanometers 1003.

Die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung von über 5 Proc. erklärt sich daraus, dass die Wirkung der Enden des cylindrischen Condensators bei der Rechnung nicht berücksichtigt ist. [1])

---

1) Eine Formel dafür scheint bisher nicht abgeleitet zu sein. Für die Grössenordnung kann man aus der Kirchhoff'schen Formel für die Capacität eines Kohlrausch'schen Plattencondensators einen Anhalt finden. Ohne Berücksichtigung der Wirkung des Randes ist der Ausdruck für die Capacität $R^2/4a$, worin R den Radius der Platten bedeutet und a ihren Abstand. Der Kirchhoff'sche Ausdruck lautet

$$\frac{R^2}{4a}\left\{1 + \frac{a}{\pi R}\left(\ln \frac{16 \pi R}{a} + 1\right)\right\}$$

und die Correction für $R = 10$ cm, $a = 0{,}25$ cm beträgt 6 Proc.

In der Wheatstone'schen Brücke mit *Wechselstrom* und örtelephon ergab sich bei der Messung das Verhältnis des ascondensators zum Luftcondensator:

$$\frac{C}{C_1} = 2{,}010\,, \quad C = 2018\,, \quad \varepsilon = 7{,}73\,.$$

Bei der *ballistischen Methode* wurde der zu untersuchende ndensator zunächst während der „Ladezeit" t_1 mit der Batterie rbunden, dann wurde die Wippe umgelegt, wobei zwischen ıdung und Entladung die „Wartezeit" t_2 verging. Bei einhem, möglichst schnellen Herumwerfen der Wippe ist t_2 sehr rz, und werde diesen Fall $= 0$ gesetzt. Schliesslich bleibt r Condensator die „Entladezeit" t_3 hindurch mit dem Galvanoıter in Verbindung.

Der Luftcondensator erwies sich als merklich unabhängig n t_1 t_2 t_3, während der Ausschlag bei Entladung des Glasndensators wegen Leitung und Rückstandsbildung von allen ei Zeiten abhing:

Versuchsreihe mit Glascondensator. Bei Entladung des Luftndensators war der Ausschlag $\varphi = 43{,}0^0$, $\vartheta = 20^0$ C.

t_1	t_2	t_3	φ	C	ε
1″	0	∞	93,8	2190	8,38
2	0	∞	95,5	2129	8,53
10	0	∞	96,8	2260	8,65
2	0	0,1″[1])	90,5	2113	8,09
2	30	∞	78,0	—	—

e Versuche zeigen deutlich die Zunahme der Capacität C d der Dielektricitätsconstante ε mit der Ladungszeit t_1. mentsprechend sind sämtliche Werte auch beträchtlich höher, e der für schnelle Wechselströme $\varepsilon = 7{,}73$. Für sehr kurze tladungszeit t_3 — Versuch 4 — ist der Ausschlag um über Proc. kleiner, was davon herrührt, dass der Rückstand sich ht sogleich mit entlädt. Bei dem fünften Versuch ist der sschlag nur gleich 78,0 Scalenteilen, weil während der rtezeit von 30″ eine teilweise Entladung stattgefunden hat.

Bei der *elektrometrischen* Messung wurde der Luftcondenor stets in Verbindung mit dem Elektrometer gebraucht. sondere Versuche ergaben die Capacität c des benutzten rchhoff'schen Elektrometers mit Zuleitungen zu 60, sodass

1) Schätzungsweise.

die Capacität des Luftcondensators und des Elektrometers zusammen $(C_1 + c)$ 1064 betrug. Zunächst wurde die *Ladungs*methode angewandt: es wurde der Nullpunkt des Elektrometers ψ_0 beobachtet. Darauf wurden Luftcondensator und Elektrometer durch Verbindung mit einer Batterie von 9 Accumulatoren geladen (ψ_2). Schliesslich wurden Luftcondensator und Elektrometer von der Batterie getrennt und eine gewisse Zeit t_1 — Ladungszeit — mit dem Glascondensator verbunden; Ausschlag des Elektrometers ψ_1. Die Capacität C des Glascondensators ergiebt sich dabei zu:

$$C = (C_1 + c) \cdot \frac{\psi_2 - \psi_1}{\psi_1 - \psi_0}.$$

Beispiel einer Versuchsreihe. Ladungszeit $t_1 = 1''$.

\+ Pol der Batterie an Erde.

$\psi_0 = 265{,}0$, $\psi_2 = 457{,}0$, $\psi_1 = 327{,}8$, $\psi_0 = 264{,}8$, $\psi_2 = 457{,}0$,
$\psi_1 = 327{,}8$, $\psi_0 = 264{,}7$.

Hieraus $\frac{\psi_2 - \psi_1}{\psi_1 - \psi_0} = \frac{129{,}2}{68{,}0}$, $C = 1064 \cdot \frac{129{,}2}{68{,}0} = 2183$.

\- Pol der Batterie an Erde.

$$C = 1064 \cdot \frac{132{,}7}{68{,}7} = 2217$$

$t_1 = 2''$ + Pol an Erde $C = 1064 \cdot \frac{138{,}0}{62{,}9} = 2250$,

$t_1 = 2''$ − Pol an Erde $C = 1064 \cdot \frac{130{,}6}{61{,}8} = 2249$,

$t_1 = 10''$ + Pol an Erde $C = 1064 \cdot \frac{140}{56{,}5} = 2636$,

$t_1 = \frac{1}{10}''$ + Pol an Erde $C = 1064 \cdot \frac{128}{67{,}7} = 2012$.

Leitungs- und Rückstandsbildung vermehren die scheinbare Capacität bei längerer Ladungsdauer. Bei $t_1 = 10''$ ist die Wirkung der Leitung schon sehr erheblich, während sie bei $t_1 = 1''$ und wohl auch bei $t_1 = 2''$ noch nicht merklich auftreten kann, da der Strom sich bei der Höhe des Widerstandes nur allmählich ausbildet. Bei sehr kurzer Ladungszeit $t_1 = \frac{1}{10}''$ fehlt der Rückstand beinahe ganz, sodass die Capacität sehr viel niedriger ausfällt.

Entladungsmethode (von Herren Cantone und Sozzani ıgewandt). Es wurde zunächst der Nullpunkt ψ_0 des Elektroeters beobachtet. Dann wird der Glascondensator während ır „Ladezeit" t_1 mit der Batterie verbunden und nach der Wartezeit" t_2 werden Luftcondensator und Elektrometer ährend der Entladezeit t_3 an ihn angeschlossen (ψ_1). Schliess-ch wird das Elektrometer mit der Batterie in Verbindung ibracht (ψ_2). Es ist wieder

$$C = (C_1 + c)\frac{\psi_2 - \psi_1}{\psi_1 - \psi_0}$$

t_1	t_2	t_3	$\frac{\psi_2-\psi_1}{\psi_1-\psi_0}$	C
1″	0″	1″	123 : 69,2	1891
2	0	1	124,7 : 67,8	1957
2	0	2	123,3 : 69,5	1887
2	0	3	122,2 : 71,0	1831
2	0	$\frac{1}{10}$	126,4 : 66,9	2011
2	2	$\frac{1}{10}$	119,5 : 73,9	1721

Der letzte Versuch, der einen wesentlich kleineren Wert ın C giebt als der vorletzte, zeigt deutlich, dass während ır Wartezeit von 2″ durch Leitung viel verloren gegangen t. Die Abnahme von C von 2″, 0″, $\frac{1}{10}$″ bis 2″, 0, 3″ zeigt ass die Leitung sehr vorherrschend ist und die Vermehrung ın C durch die vermehrte Entladung des Rückstandes überifft. Der höchste Wert 2″, 0″, $\frac{1}{10}$″ 2011 ist noch immer zu ein, da wegen der sehr kurzen Entladungszeit der Rückstand einahe gar nicht mit entladen wird.

Der Ladungswert der elektrometrischen Methode bei 2″ adezeit 2250 ist wegen eventueller Leitung wohl etwas zu oss; der Entladungswert $C = 2011$ ist, wie eben nachswiesen, sicher erheblich zu klein. Daher dürfte der richtige Vert für eine Ladezeit von 2″ nicht weit von dem Wert = 2229, $\varepsilon = 8{,}53$ entfernt sein, den wir bei der ballistischen ethode für 2″ Ladezeit erhalten hatten.

In der Verschiedenheit der Methoden kann daher der rund für die grosse Differenz des Wertes von Cantone = 3,3) und des unsrigen (8,53) nicht gefunden werden.[1])

1) Wir haben Hrn. Cantone ausführlich unsere Versuchsergebnisse itgeteilt und er hat uns in freundlichster Weise in Aussicht gestellt, ine Messungen der Dielektricitätsconstante zu revidiren.

Ein weiterer Beweis für die Zuverlässigkeit unserer Capacitätsmessungen folgt unten.

Abhängigkeit der Dielektricitätsconstante von der Temperatur.

An der „italienischen Röhre" wurden noch Versuche über den Einfluss der Temperatur auf die Dielektricitätsconstante gemacht; die folgende Tabelle giebt die Resultate. Die Differenzen der absoluten Werte von C von den obigen haben ihren Grund darin, dass die Röhre inzwischen durch Anschmelzen einer Capillare für die Elektrostriction eingerichtet war.

	C			ε		
ϑ	1″	2″	10″	1″	2″	10″
0°	2321	2337	2376	8,07	8,12	8,26
10,5°	2360	2380	2444	8,20	8,28	8,50
19°	2414	2444	2504	8,40	8,50	8,71
31°	2505	2556	2645	8,70	8,88	9,24

Die Dielektricitätsconstante wächst mithin ziemlich beträchtlich mit der Temperatur und zwar bei längerer Ladungsdauer stärker, wie bei kürzerer. Dies dürfte damit zusammenhängen, dass die Leitfähigkeit des Glases stets stark mit der Temperatur zunimmt. Bei der italienischen Röhre stieg die Leitfähigkeit z. B. von 0—31° auf das Dreifache. Schlechter leitendes Glas zeigte viel geringere Aenderung von ε mit der Temperatur.

Abhängigkeit der Dielektricitätsconstante von dem Potential.

Die Bestimmung der Dielektricitätsconstanten geschah bei niedrigem Potential (ca. 10—20 Volt). Die Beobachtung der Elektrostriction bei hohen Potentialen von 5000—25000 Volt. Die Möglichkeit konnte vorliegen, dass der Wert der Dielektricitätsconstante für hohe Potentiale ein anderer ist, wie für niedrige. Folgender Versuch beweist, dass die Differenz nicht merklich ist.

Die Capacität der Röhre Nr. 9, 477^{III} R. I wurde bestimmt, indem die Röhre durch eine Influenzmaschine auf ein hohes Potential geladen und dieses Potential mittels eines Hochspannungsvoltmeters von Siemens & Halske gemessen wurde. Die Entladung geschah dann durch das Galvanometer, welches bei der Beobachtung der Elektrostriction zur Bestimmung der Elektricitätsmenge diente (vgl. unten p. 1235), dessen Reductionsfactor mithin bekannt war.

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse angegeben. V [e.-m.] ist das abgelesene Potential in Volt. V [e.-st.] das Potential in elektrostatischem Maass, φ der Ausschlag des Galvanometers, e die Elektricitätsmenge, C die Capacität, beides in elektrostatischem Maass, ε die Dielektricitätsconstante.

V [e.-m.]	V [e.-st.]	φ	e	$C = \frac{e}{V}$	ε	$\Delta\varepsilon$
3900	13	35	$0{,}777 \cdot 10^5$	5980	6,40	−0,09
5200	17,33	48	$1{,}066 \cdot 10^5$	6150	6,59	+0,10
5800	19,33	52	$1{,}154 \cdot 10^5$	5970	6,39	−0,10
6000	20,0	55	$1{,}221 \cdot 10^5$	6105	6,54	+0,05
9000	30,0	82	$1{,}820 \cdot 10^5$	6067	6,50	+0,01
			Mittel:	6054	6,49	

ohne merklichen Gang, gegenüber 6076 und 6,51 bei niedrigem Potential. (Tab. I, p. 1225.)

Die gute Uebereinstimmung mit den auf dem gewöhnlichen Wege erhaltenen Werten von C und ε ist in Rücksicht auf die Benutzung eines anderen Galvanometers und einer anderen Messmethode für das Potential eine scharfe Controlle für die Richtigkeit aller Aichungen und Messungen.

Beobachtung der Elektrostriction.

Die Methode zur Beobachtung der Elektrostriction bestand, wie oben erwähnt, darin, dass im Moment des Ladens bez. des Entladens die Volumenänderung des Glascondensators durch den Stand der Flüssigkeitskuppe in einer angeschmolzenen Capillare bestimmt wurde, und gleichzeitig durch einen zweiten Beobachter die zur Ladung dienende Elektricitätsmenge mittels eines ballistischen Galvanometers gemessen wurde.

Der Stand der Capillare wurde durch ein Mikroskop mit Ocularmikrometer beobachtet. Es waren 100 Teilstriche vorhanden, von denen 15,3 auf 1 mm gingen. Es konnte auf $\frac{1}{10}$ Teilstrich mit Sicherheit abgelesen werden.

Die Ladung des Condensators C (vgl. Fig. 1) erfolgte von einer grossen Flaschenbatterie B aus, die ihrerseits vorher mittels einer Influenzmaschine J geladen und dann durch die Funkenstrecke F_1 von der Influenzmaschine getrennt war. Die Verbindung zwischen der inneren Belegung des Glascondensators

und der Flaschenbatterie wurde durch den Beobachter am Mikroskop mittels Ausschaltung der Funkenstrecke F_2 hergestellt sodass derselbe in der Lage war, die im Moment der Ladung bez. Entladung eintretende Volumenänderung beobachten zu können.

Die äussere Belegung des Glascondensators war mit dem ballistischen Galvanometer G und dieses zur Erde verbunden, sodass der Condensator durch das Galvanometer hindurch ge-

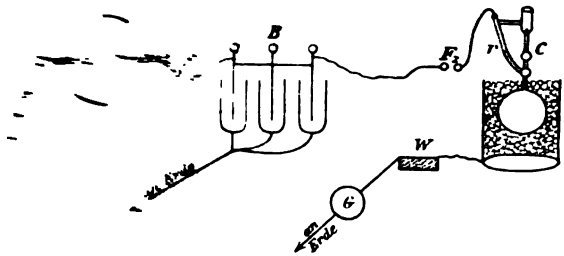


Fig. 1.

entladen wurde. Zwischen Condensator und Batterie war noch ein passender grosser Flüssigkeitswiderstand W eingeschaltet, damit die Isolation die Galvanometer nicht durchschlagen würde.

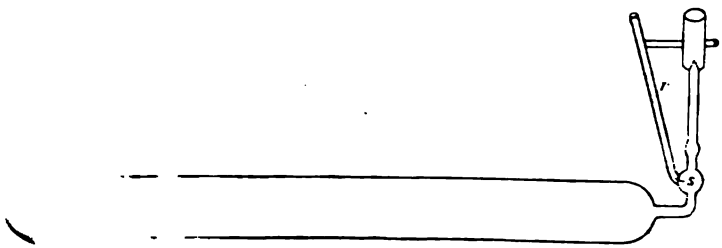


Fig. 2.

Die Einrichtung der Cylindercondensatoren wird durch Fig. 2 erläutert. Das Innere ist mit schwach angesäuertem Wasser gefüllt. Die Zuleitung erfolgt durch die mit Quecksilber gefüllte Röhre r, die an der erweiterten Stelle s an die Capillare angeschmolzen war, und mit ihr durch einen Palladiumdraht in leitender Verbindung stand. Um die Temperatur constant zu erhalten, waren die Condensatoren in schmelzendem Eis, das gleichzeitig als äussere Belegung diente. Infolge der kurzen Dauer

eines Versuches verursachten eventuelle kleine Schwankungen der Temperatur des schmelzenden Eises keine Störungen.

Um aus der Aenderung des Standes der Capillare β und dem Galvanometerausschlag α die Volumenvergrösserung Δv und die Elektricitätsmenge e zu erhalten, mussten die Reductionsfactoren des Galvanometers $\mathfrak{R}_1$ und der Capillare $\mathfrak{R}_2$ bekannt sein. Wir verwandten ein Galvanometer von du Bois und Rubens mit schwerem Magnetsystem; um die Empfindlichkeit herabzudrücken, wurde nur eine der vier Rollen benutzt und diese möglichst weit von dem Magnetsystem abgerückt. Der Reductionsfactor wurde nach der Thomson'schen Methode bestimmt und auch noch mehrfach nach der Capacitätsmethode controlirt. Die für die einzelnen Versuchsreihen geltenden Werte sind unten in den Tabellen jedesmal in elektrostatischen Einheiten angegeben. Da während der langen Dauer der Versuche das Galvanometer mehrfach neu aufgestellt bez. neu justirt wurde, so weichen die verschiedenen Werte des Reductionsfactors naturgemäss voneinander ab. Die Capillaren wurden nach der Grösse der bei 5000—25000 Volt zu erwartenden Volumenveränderung für die einzelnen Condensatoren ausgewählt. Sie wurden mit Quecksilber cablirirt und ein möglichst gleichmässiges Stück benutzt. Der Querschnitt wurde wie gewöhnlich durch Wägung mit Quecksilber festgestellt. Der Reductionsfactor $\mathfrak{R}_2$ bedeutet das einem Scalenteil der Oculartеilung des Mikroskopes ($\frac{1}{1000}$ cm) entsprechende Volumen in Cubikcentimetern.

Setzen wir $e = \mathfrak{R}_1 \alpha$ und $\Delta v = \mathfrak{R}_2 \beta$ in unsere Elektrostrictionsformeln ein, so wird für die Kugel:

$$E_e = \frac{e^2\left(1 - \frac{1}{2}\frac{d}{r_i}\right)\tau}{2\varepsilon r_i \Delta v} = \frac{\alpha^2}{\beta} \cdot \frac{\mathfrak{R}_1^2}{\mathfrak{R}_2} \cdot \frac{\left(1 - \frac{1}{2}\frac{d}{r_i}\right)\tau}{2\varepsilon r_i},$$

für den Cylinder:

$$E_e = \frac{3}{2}\frac{e^2}{\Delta v} \cdot \frac{\left(1 - 0{,}4\frac{d}{r_i}\right)\tau}{\varepsilon\left(l + \frac{8}{3}r_i\right)} = \frac{3}{2}\frac{\alpha^2}{\beta} \cdot \frac{\mathfrak{R}_1^2}{\mathfrak{R}_2} \cdot \frac{\left(1 - 0{,}4\frac{d}{r_i}\right)\tau}{\varepsilon\left(l + \frac{8}{3}r_i\right)}.$$

In diesen Formeln kommt eine Grösse τ vor, welche in der ursprünglichen Form der Gleichungen p. 1219 und 1221 nicht ent-

war um so schneller, je besser *das Glas leitet*; wir kommen ogleich darauf zurück. Auch auf die Messung der Elektrizitätsmenge mit dem ballistischen Galvanometer hat die Leitung inen gewissen Einfluss, indem die während der Dauer des usschlages durch Leitung und Rückstandsbildung absorbirte lektricitätsmenge von der Flaschenbatterie aus wieder ertzt wird und auf diese Weise bei der Ladung eine zu grosse lektricitätsmenge dureh das Galvanometer geht, bei der Entdung entsprechend eine zu kleine. Die Versuche bestätigten es, indem bei gut leitenden Gläsern eine grosse Differenz – bis über 10 Proc. — sich zwischen Ladung und Entadung zeigte, während sie bei den schlecht leitenden Flintgläsern nicht merklich war. Aehnlich wie Leitung wirkte in einigen Fällen bei hohen Potentialen ein kleiner Verlust durch Spitzenwirkung in den Zuleitungen. Diese Fehlerquellen, die an sich nicht allzu gross sind, wirken alle bei der Ladung im anderen Sinne wie bei der Entladung, sie dürften daher im Mittel auch bei den gut leitenden Thüringer Gläsern zu merklichen Fehlern kaum Veranlassung geben.

Sehr viel eingreifender war eine secundäre Wirkung der Leitung, die in hohem Maasse die Beobachtung von Δv zu stören geeignet ist.

Erwärmung des Glases bei der Elektrostriction.

Sowohl Quincke wie Cantone haben beobachtet, dass bei längerer Dauer der Elektrostriction nach der Entladung las ursprüngliche Volumen nicht sogleich wieder erreicht wird, sondern ein mehr oder weniger grosser Teil der Volumenänderung zurückbleibt und erst allmählich der ursprüngliche Stand der Flüssigkeit in der Capillare sich wieder einstellt. Diese Nachwirkung war nach Quincke bei dem Thüringer Glas wesentlich grösser als bei Flintglas.

Wie von vornherein wahrscheinlich, hat diese Erscheinung wesentlich in der Erwärmung des Glases durch den hindurchgehenden Strom ihre Ursache. Folgende Versuche mögen als Beweis dafür dienen.

Die Röhre Nr. 3 Ph. R. wurde 120 Sec. hindurch auf einem Potential von ca. 16000 Volt gehalten, dann entladen

und die Aenderung des Volumens von dem Moment der Entladung ab beobachtet. Zwei Versuchsreihen ergaben folgendes:

I			II		
t	β	$\Delta\beta$	t	β	$\Delta\beta$
0″	95—39	—	0″	95—35	—
10	33	6	10	30	5
20	29	10	20	26,5	8,5
30	26	13	30	25,5	9,5
40	24	15	40	24	11
50	23	16	50	23	12
60	22	17	60	22,5	12,5
70	21	18	70	21,8	13,2
80	20	19	80	21,3	13,7
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
140	17	22	140	19	16

Die beiden Versuchsreihen verlaufen nicht genau gleich: Der Stand der Flüssigkeit in der Capillare zeigt wegen der kleinen Schwankungen in der Temperatur des umgebenden Eiwassers einen mehr oder weniger schnellen Gang. Derselbe superponirt sich der zu beobachtenden Volumenänderung und wirkt bei diesen länger dauernden Versuchen als Fehlerquelle. Immerhin lässt sich soviel aus den beiden Versuchsreihen entnehmen, dass nach dem ruckweisen Abfall von 95—39 bez. 35 ein erst ziemlich schnelles, dann langsameres weiteres Sinken um 15—20 Sct. erfolgt.

Die Joule'sche Wärme Q berechnet sich, wenn V das Potential, W der Widerstand des Glases, j das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet, zu:

$$Q = \frac{V^2 . t}{W . j} = \frac{(16\,000 . 10^8)^2 . 120}{4{,}5 . 10^{10} . 10^9 . 4{,}18 . 10^7} = 0{,}168 \text{ Gramm-Cal.}$$

Es waren 430 g Glas mit einer specifischen Wärme $\gamma = 0{,}19$ zu erwärmen. Demnach beträgt die Temperaturerhöhung, falls keine Wärme durch Ableitung verloren geht:

$$\Delta\vartheta = \frac{0{,}168}{430 . 0{,}19} = 2{,}05 . 10^{-3}\ ^0\text{C.}$$

der cubische Ausdehnungscoefficient $\varkappa$ des Glases werde zu $,7 . 10^{-5}$ angenommen, dann erhalten wir für ein Volumen on 1523 cm³ eine Ausdehnung von:

$$2{,}05 . 10^{-3} . 2{,}7 . 10^{-5} . 1523 = 8{,}4 . 10^{-5} \text{ cm}^3.$$

Der Reductionsfactor der Capillare war $5{,}54 . 10^{-6}$. Mithin erhalten wir

$$\frac{8{,}4 . 10^{-5}}{5{,}54 . 10^{-6}} = \text{ca. } 15 \text{ Scalenteile.}$$

Die Grössenordnung der Volumenänderung stimmt demnach gut mit der beobachteten überein. Jedoch erscheint sie in Anbetracht des Umstandes, dass bei den Versuchen ein Teil der gebildeten Wärme schon während der Dauer der Ladung an das Wasser abgegeben wird, zu gross. Demgegenüber ist zu bemerken, dass, wie oben erwähnt, die Leitfähigkeit für länger andauernden Strom im Glase gemessen wurde. In der ersten Zeit nach Stromschluss ist sie nun erheblich grösser wegen der Rückstandsbildung (p. 1226). Diese zur Rückstandsbildung dienende Elektricität trägt nun ebenfalls zur Erwärmung bei [1]), sodass die wirkliche Erwärmung des Glases wesentlich höher ist, als die obige Berechnung sie ergiebt.

Bei der sehr gut leitenden Röhre 1. Th. R. war die Erscheinung noch viel stärker ausgebildet, während die Nachwirkung bei den schlecht leitenden Flintglasröhren unter den gleichen Umständen kaum einen Scalenteil betrug.

Die Compressionswärme des Glases verursacht viel geringere Fehler. Die Temperaturerhöhung durch dieselbe beträgt nach den Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie:

$$\Delta T = \frac{T . \varkappa . v . \Delta p}{\gamma_p \cdot j},$$

für eine Atmosphäre:

$$\Delta \vartheta = \Delta T = \frac{273 . 2{,}7 . 10^{-5} . 0{,}4 . 1{,}013 . 10^6}{0{,}19 . 4{,}19 . 10^7} = 4 \cdot 10^{-4}.$$

Der elektrostatische Druck betrug jedoch in den meisten Fällen nur kleine Bruchteile einer Atmosphäre — in dem soeben

1) Es ist nachgewiesen, dass die Rückstandsbildung mit Energieverlust verknüpft ist, vgl. J. Hanauer, Wied. Ann. 65. p. 789. 1898.

berechneten Beispiel 0,08 Atm. —, sodass die durch Compression verursachte Erwärmung verschwindend ist.

Aus den soeben besprochenen verschiedenen Gründen muss die Bestimmung des Potentiales *schnell* erfolgen: die allmähliche Steigerung des Potentiales, bis ein Ueberschlagen des Funkens erfolgt (Quincke, Cantone) dauert zu lange, sodass auf jeden Fall Fehler durch Stromwärme eintreten müssen, was ja auch deutlich aus den einzelnen Versuchsreihen der genannten Beobachter hervorgeht. Die *schnelle* directe Messung des Potentiales hat andererseits die Schwierigkeit, dass die Elektrometer für hohe Spannung sich nicht schnell genug einstellen lassen, um in 1—2 Sec. eine sichere Ablesung möglich zu machen.

Anders liegt die Sache, wenn statt des Potentiales die Elektricitätsmenge bestimmt wird: der Ausschlag des Galvanometers war innerhalb ca. 2 Sec. zu Ende, sodass eine eventuelle Leitung nur für diese kurze Zeit in Betracht kam. Durch die Bildung des Mittels aus Ladung und Entladung fällt der Fehler durch Leitung, wie gesagt, heraus.

Die Ablesung von Δv konnte ebenfalls bei unserer Anordnung unmittelbar nach Ladung bez. Entladung erfolgen. Bei schlecht leitenden Gläsern hatte die Ablesung keine Schwierigkeiten, weil unmittelbar nach der Ladung die Kuppe in der Capillare in ihrer neuen Stellung fest stand. Bei leitenden Gläsern trat jedoch, wie erwähnt, eine weitere Bewegung durch die Erwärmung des Glases hinzu. Da jedoch diese Bewegung wesentlich langsamer ist, so kann man bei einiger Uebung leicht zwischen beiden Bewegungen unterscheiden. Immerhin bewirkte dieser Umstand doch eine Unsicherheit in der Bestimmung von Δv, die besonders bei den am besten leitenden Gläsern hervortritt.

Reibung und Capillarität. Nach dem eben Gesagten ist ein unmittelbares reibungsloses Folgen der Flüssigkeit in der Capillare Vorbedingung für gute und richtige Beobachtungen. Nun wurden bei der geringen Grösse von Δv zum Teil sehr enge Capillaren genommen, bis zu 0,25 mm im Durchmesser herunter. Hierbei zeigte sich nun Wasser wegen seiner grossen Reibung und hohen Capillarität als ungeeignet und wir benutzten statt dessen *Aether*. Die Capillare wurde zunächst sorgfältig

nit Chromsäure ausgespült, dann wurde ein Teil des Wassers lurch Saugen entfernt und dafür Alkohol — da sich Aether ıicht mit Wasser mischt — eingefüllt, auf diesen wurde chliesslich Aether gebracht. Die Resultate wurden damit resentlich sicherer, jedoch bereitete die Capillarität trotzdem ıoch häufig unangenehme Schwierigkeiten: sobald irgendwelche Jnreinlichkeiten an der Capillare vorhanden waren oder gar ıber der eigentlichen Kuppe der Aether sich zu kleinen ropfen zusammenzog und „Stege" bildete, so wurden die ersuche unregelmässig und schlecht. Vielfach konnte die ehlerquelle an ruckweiser Bewegung der Flüssigkeitskuppe rkannt werden, oft jedoch wurden wir erst durch die stark bweichenden Werte bei Ladung und Entladung oder beim ebergang von hohen zu niedrigen Potentialen auf die Fehlerıuelle aufmerksam gemacht. Uebrigens waren diese Capillaritäts- nd Reibungsfehler nicht einseitig, sondern der Ausschlag ergab ch bald zu gross, bald zu klein, sodass — wovon wir uns ıehrfach überzeugt haben — der Mittelwert aller gestörten eobachtungen mit dem der guten Beobachtungsreihen gut bereinstimmte. Im Folgenden sind zur Berechnung *sämtliche* ım Teil sehr zahlreichen Beobachtungen zur Feststellung der erte von α^2/β herangezogen, mit Ausnahme derjenigen, bei elchen ganz augenscheinlich grobe Störungen vorlagen.

Zunächst sei von einer solchen unbrauchbaren Beobachngsreihe ein Beispiel angeführt:

Italienische Röhre, Ladungsmethode. 12. XII. 1901.

α	β	α^2/β	α	β	α^2/β
49	22	109	58,5	16,5	174
51	15,5	168	60	16	225
53,5	16	171	55	12	252
53	17,5	161	82	40	168
75	44	127	67	27	166
73	43	124			

Der richtige Wert von α^2/β ergab sich später zu 154, lass man erkennen kann, dass die Werte bald zu gross, ld zu klein ausfallen. In der folgenden Beobachtungsreihe die Reibung bez. Capillarität wohl noch merklich, aber war noch brauchbar.

Flintglaskugel II (18. F. K. II). 25. VII. 1901.

Ladung.				Entladung.			
Nr.	α	β	α^2/β	Nr.	α	β	α^2/β
1	61,2	9	416	1	75,5	12,5	456
2	79,5	14	451	2	77	13	456
3	79,5	14	451	3	83	15	459
4	85,5	18	406	4	99	21,5	456
5	96	21	439	5	106	24	468
6	100,5	22,5	449	6	106	24	468
7	102	22,5	462	7	107	25	458
8	110,5	26,5	461	8	126,5	35,5	451
9	115	32	413	9	130	36,5	463
10	116	30	449	10	130	38,5	439
11	131,5	37	467	11	133	38,5	459
12	132	37,5	465	12	141,5	44,5	450
13	132,5	38	462	13	145,5	46,5	455
14	138	42	454	14	164	60	448
15	148	47	466	15	165,5	60	457
16	148	48	457	16	167	64	436
17	162	55	477	17	176	68	455
18	169	63	453	18	176	68	455
19	174,5	64	474	19	185	75,5	453
20	187	75	466	20	190	79,5	454
21	191,5	79	464	21	194	82,5	456

Aus den grossen Differenzen einzelner Beobachtungen, z. B. Nr. 4 (406) und Nr. 17 (477) bei der Ladung lässt sich schliessen, dass die besprochenen Fehler noch nicht völlig unterdrückt sind. Jedoch sind diese Differenzen nur bei einzelnen Beobachtungen erheblich.

Der Mittelwert bei der Ladung ist 458, bei der Entladung 455, eine Wirkung der Leitung ist mithin nicht merklich.

Hier wie auch bei allen übrigen Versuchsreihen lässt sich keine Abhängigkeit von α^2/β von dem Potential erkennen. Die ersten 11 Werte der Ladungsmethode also bei niedrigen Potentialen ergaben im Mittel 452, die letzten 10 : 464. Die ersten 11 Werte der Entladungsmethode 458, die letzten zehn 452. Die ersten 11 bei Ladung und Entladung im Mittel 455, die letzten 10 bei Ladung und Entladung 458.

Die Differenz ist durchaus innerhalb der Beobachtungsfehler, und es ist dies ein sicherer Beweis für das — früher

weifelte[1]) — Gesetz, dass die Elektrostriction mit dem adrat des Potentiales steigt.

Schliesslich seien hier noch zwei Beobachtungsreihen angeführt, bei denen kein merklicher Einfluss von Reibung und pillarität zu spüren ist.

Jenenser Geräteglasröhre (Bl. R. II). 6. VI. 1902.

Ladung.				Entladung.		
α	β	α^2/β	Nr.	α	β	α^2/β
222	70	703	1	198	57	688
225	72	703	2	204	59	705
237	80	702	3	198	57	688
227	75	687	4	232	77	699
241,5	85	686	5	222	71	694
154	32	741	6	241	82	708
176,5	43	724	7	150,5	32	708
157	36	685	8	161	37	700
170	41,5	697	9	161	97	700

Die grösste Abweichung von dem Mittelwert bei der Lag 705 beträgt 36 oder ca. 5 Proc., von dem bei der Entung 699 beträgt sie 11 oder ca. 2 Proc. Durch die Leitigkeit des Glases und die damit verbundene Wärmewirkung d eine gewisse Unsicherheit bei der Ablesung von β begt, von der die obigen Abweichungen im wesentlichen herren.

Ehrenfelder Flintglasröhre II (D. F. R. II). 23. I. 1902.

Ladung.				Entladung.		
α	β	α^2/β	Nr.	α	α	α^2/β
232	53,5	1006	1	217	47	1002
231,5	53	1011	2	228	51	1016
170	29	997	3	223	50	994
173	30	997	4	217	46	1024
215	46	1005	5	211	44	1012
192	36,5	1010	6	186	34,5	1003
145	21	1002	7	155,5	24	1008
154,5	24	995	8	155,5	24	1008

Bei dieser nichtleitenden Röhre beträgt die grösste Abchung von dem Mittelwert 1003 der Ladung 0,8 Proc., dem Mittelwert 1008 der Entladung 1,4 Proc.

1) P. Sacerdote, l. c.

Im Folgenden sind nun für sämtliche Kugeln und Röhren die zur Berechnung des Elasticitätscoefficienten E_e aus der Elektrostriction notwendigen Angaben zusammengestellt. Die Formeln lauteten:

Für die Kugel:

$$E_e = \frac{\mathfrak{e}^2 \left(1 - \frac{5}{2}\frac{d}{r_i}\right) \tau}{2\,\varepsilon\, r_i\, \Delta v} = \frac{\alpha^2}{\beta} \cdot \frac{\mathfrak{R}_1^2}{\mathfrak{R}_2} \cdot \frac{\left(1 - \frac{5}{2}\frac{d}{r_i}\right)\tau}{2\,\varepsilon\, r_i}.$$

Für die Röhre:

$$E_e = \frac{3\,\mathfrak{e}^2 \left(1 - 0{,}4\,\frac{d}{r_i}\right)\tau}{2\,\varepsilon\,\Delta v\,(l + \frac{8}{3} r_i)} = \frac{3}{2}\,\frac{\alpha^2}{\beta} \cdot \frac{\mathfrak{R}_1^2}{\mathfrak{R}_2} \cdot \frac{\left(1 - 0{,}4\,\frac{d}{r_i}\right)\tau}{\varepsilon\,(l + \frac{8}{3} r_i)}.$$

Hierin bedeutet r_i den inneren Radius, d die Dicke der Glaswand, l die Länge der Röhre, $\mathfrak{e} = \mathfrak{R}_1 \alpha$ die Elektricitätsmenge, $\Delta v = \mathfrak{R}_2 \beta$ die Volumenänderung, τ die Correction für die Compression durch die Flüssigkeitssäule in der Capillare (vgl. p. 1251), ε die Dielektricitätsconstante. Für α^2/β sind die Mittel sämtlicher Versuchsreihen angegeben; man kann deutlich aus den Tabellen entnehmen, wie die älteren Versuchsreihen viel grössere Abweichungen untereinander zeigen als die späteren, bei denen wir inzwischen gelernt hatten die Fehlerquellen zu erkennen und zu vermeiden. Indessen dürfte auch dort das Gesamtmittel, wie gesagt, richtig sein; mehrfach sind die älteren Resultate später ja auch durch nochmalige Versuche controlirt.

1. Th. R. Thüringer Röhre.

$r_i = 1{,}351$, $d = 0{,}106$, $l = 144{,}7$, $\varepsilon = 8{,}60$.

	$\mathfrak{R}_1$	$\mathfrak{R}_2$	τ		α^2/β
19. VII. 1901	1500	$5{,}54 \cdot 10^{-6}$	0,939	Ladung	1824
19. VII. 1901	1500	$5{,}54 \cdot 10^{-6}$	0,939	Entladung	1546
23. VII. 1901	1500	$5{,}54 \cdot 10^{-6}$	0,939	Ladung	2040
23. VII. 1901	1500	$5{,}54 \cdot 10^{-6}$	0,939	Entladung	1750
24. VII. 1901	1500	$5{,}54 \cdot 10^{-6}$	0,939	Ladung	1942
24. VII. 1901	1500	$5{,}54 \cdot 10^{-6}$	0,939	Entladung	1821

Mittel aller Ladungsversuche $\alpha^2/\beta = 1935$, $E_e = 8{,}42 \cdot 10^{11}$
„ „ Entladungsversuche $\alpha^2/\beta = 1706$, $E_e = 7{,}42 \cdot 10^{11}$
Gesamtmittel $E_e = 7{,}92 \cdot 10^{11}$.

2. Th. K. Thüringer Kugel.

$r_i = 5{,}338$, $d = 0{,}095$, $\varepsilon = 9{,}34$ (8,60).

	$\mathfrak{R}_1$	$\mathfrak{R}_2$	τ		α^2/β	E_e
22. VII. 1901	1500	$1{,}823 \cdot 10^{-5}$	0,975	Ladung	582	$6{,}71 \cdot 10^{11}$
22. VII. 1901	1500	$1{,}823 \cdot 10^{-5}$	0,975	Entladung	518	$5{,}92 \cdot 10^{11}$

Mittel $E_e = 6{,}32 \cdot 10^{11}$.

Wenn wir an Stelle des sicher zu hohen Wertes der Dielektricitätsconstante 9,34 (vgl. p. 1226) den bei der Röhre aus gleichem Glas gefundenen Wert 8,60 einführen, wird

$$E_e = 6{,}86 \cdot 10^{11}.$$

3. Ph. R. Röhre aus Thüringer Phosphatglas.

$r_i = 1{,}846$, $d = 0{,}124$, $l = 140{,}8$, $\varepsilon = 7{,}73$.

	$\mathfrak{R}_1$	$\mathfrak{R}_2$	τ		α^2/β	E_e
16. XI. 1901	2124	$5{,}54 \cdot 10^{-6}$	0,889	Ladung	762	$7{,}14 \cdot 10^{11}$
16. XI. 1901	2124	$5{,}54 \cdot 10^{-6}$	0,889	Entladung	762	$7{,}14 \cdot 10^{11}$
12. I. 1902	2170	$1{,}84 \cdot 10^{-5}$	0,945	Ladung	2298	$7{,}23 \cdot 10^{11}$
12. I. 1902	2170	$1{,}84 \cdot 10^{-5}$	0,945	Entladung	2330	$7{,}32 \cdot 10^{11}$

Mittel aller Ladungsversuche $E_e = 7{,}19 \cdot 10^{11}$.
„ „ Entladungsversuche $E_e = 7{,}23 \cdot 10^{11}$.
Gesamtmittel $E_e = 7{,}21 \cdot 10^{11}$.

4. Ph. K. Kugel aus Thüringer Phosphatglas.

$r_i = 6{,}803$, $d = 0{,}127$, $\varepsilon = 8{,}52$ (7,73).

	$\mathfrak{R}_1$	$\mathfrak{R}_2$	τ		α^2/β	E_e
19. XI. 1901	2124	$1{,}823 \cdot 10^{-5}$	0,955	Ladung	358	$6{,}95 \cdot 10^{11}$
19. XI. 1901	2124	$1{,}823 \cdot 10^{-5}$	0,955	Entladung	320	$6{,}22 \cdot 10^{11}$

Gesamtmittel $E_e = 6{,}59 \cdot 10^{11}$.

Mit dem bei der Phosphatröhre gefundenen Wert von $\varepsilon = 7{,}73$ berechnet:

$$E_e = 7{,}26 \cdot 10^{11}.$$

5. It. R. Röhre aus italienischem Glase.

$r_i = 0{,}681$, $d = 0{,}066$, $l = 52{,}2$, $\varepsilon = 8{,}12$.

	$\mathfrak{R}_1$	$\mathfrak{R}_2$	τ		α^2/β	E_e
11. XII. 1901	2146	$3{,}07 \cdot 10^{-6}$	0,990	Ladung	152	$7{,}42 \cdot 10^{11}$
12. XII. 1901	2146	$3{,}07 \cdot 10^{-6}$	0,990	Ladung	156	$7{,}61 \cdot 10^{11}$
12. XII. 1901	2146	$3{,}07 \cdot 10^{-6}$	0,990	Entladung	142	$6{,}93 \cdot 10^{11}$

Mittel aller Ladungsversuche $\alpha^2/\beta = 154$, $E_e = 7{,}51 \cdot 10^{11}$
„ „ Entladungsversuche $\alpha^2/\beta = 142$, $E_e = 6{,}93 \cdot 10^{11}$
Gesamtmittel $E_e = 7{,}22 \cdot 10^{11}$.

Das bequemste und wirksamste aller Instrumente zur genauen Untersuchung der Spektrumlinien und insbesondere zur Beobachtung des Zeemannschen Effektes ist das

Stufen-Beugungsgitter von Prof. Michelson.

Dasselbe wird von mir seit bereits zwei Jahren fabriziert und wurde an viele der bedeutendsten europäischen Universitäten geliefert.

Es kann an fast jedes Spektroskop oder an ein besonders zu diesem Zwecke konstruiertes Spektroskop mit allen erforderlichen Regulierungen angebracht werden.

Preis des Beugungsgitters von 260 M. an. — Preis des Spektroskops von 250 M. an.

Adam Hilger, 75 A. Camden Rd., London N W.

Formerly at 240 Stamford St., London S.E.

Elektrische Scalenbeleuchtungs-Lampen,

eingeführt in den meisten Laboratorien,

empfiehlt: **Bayerische Glühlampen-Fabrik, G. m. b. H., München 12.**

MAX WOLZ in Bonn a. Rh.

Werkstätte für wissenschaftliche Präcisions-Instrumente.

Physikalische Instrumente:

Spektrometer nach Rapp (Zeitschr. f. Instrum.-Kunde. 1887, H. 8 und Handb. d. Spektrosk. von H. Kayser, pag. 495) bis zu den Einfachsten. **Refractometer** nach Pulfrich. **Kathetometer. Ablesefernrohre** von den Einfachsten bis zu den Vollkommensten. **Apparat zum Ausmessen von Spektrophotogrammen** nach Kayser (Handb. der Spektrosk. von H. Kayser, pag. 644). **Längen- und Kreisteilmaschinen** f. d. verschied. Zwecke. **Lithographie von Sternkarten.** Bonner Sternkarten, II. Serie, Schönfeld. **Atlas stellarum variab.** J. S. Hagen, S. J.

Photometer

Spectral-Apparate

Projektions-Apparate

Glas-Photogramme

Optisches Institut von **A. Krüss**

Inh.: Dr. Hugo Krüss HAMBURG.

10. 477III R. II. Röhre aus Jenenser Glas 477III.

$r_i = 1{,}189$, $d = 0{,}075$, $l = 120{,}1$, $s = 6{,}61$.

	$\mathfrak{R}_2$	$\mathfrak{R}_2$	τ		α^2/β	E_e
1. VI. 1902	2220	$5{,}89.10^{-6}$	0,961	Ladung	735	$10{,}68.10^{11}$
1. VI. 1902	2220	$5{,}89.10^{-6}$	0,961	Entladung	739	$10{,}69.10^{11}$

Gesamtmittel $E_e = 10{,}66.10^{11}$.

11. D. F. R. I. Flintglasröhre aus Ehrenfeld.

$r_i = 1{,}524$, $d = 0{,}120$, $l = 88{,}0$, $s = 7{,}80$.

	$\mathfrak{R}_1$	$\mathfrak{R}_2$	τ		α^2/β	E_e
1. XII. 1901	2124	$5{,}89.10^{-6}$	0,949	Ladung	551,5	$8{,}68.10^{11}$
1. XII. 1901	2124	$5{,}89.10^{-6}$	0,949	Entladung	525	$8{,}22.10^{11}$

Gesamtmittel $E_e = 8{,}42.10^{11}$.

12. D. F. R. II. Flintglasröhre aus Ehrenfeld.

$r_i = 1{,}487$, $d = 0{,}1447$, $l = 143{,}4$, $s = 7{,}22$.

	$\mathfrak{R}_1$	$\mathfrak{R}_2$	τ		α^2/β
23. I. 1902	2170	$5{,}89.10^{-6}$	0,931	Ladung	1003
23. I. 1902	2170	$5{,}89.10^{-6}$	0,931	Entladung	1008
14. II. 1902	2170	$5{,}89.10^{-6}$	0,931	Ladung	988
15. II. 1902	2170	$5{,}89.10^{-6}$	0,931	Ladung	1027
15. II. 1902	2170	$5{,}89.10^{-6}$	0,931	Entladung	1001
17. II. 1902	2170	$5{,}89.10^{-6}$	0,931	Ladung	967
17. II. 1902	2170	$5{,}89.10^{-6}$	0,931	Entladung	983

Mittel aller Ladungsversuche $\alpha^2/\beta = 995$, $E_e = 10{,}02.10^{11}$
„ „ Entladungsversuche $\alpha^2/\beta = 997$, $E_e = 10{,}04.10^{11}$
Gesamtmittel $E_e = 10{,}03.10^{11}$.

13. D. F. R. III. Flintglasröhre aus Ehrenfeld.

$r_i = 1{,}581$, $d = 0{,}0953$, $l = 140{,}3$, $s = 7{,}80$.

	$\mathfrak{R}_1$	$\mathfrak{R}_2$	τ		α^2/β	E_e
1. I. 1902	2170	$5{,}89.10^{-6}$	0,912	Ladung	955	9,66
1. I. 1902	2170	$5{,}89.10^{-6}$	0,912	Entladung	934	9,45
3. II. 1902	2170	$1{,}84.10^{-5}$	0,970	Ladung	2730	$9{,}41.10^{11}$
3. II. 1902	2170	$1{,}84.10^{-5}$	0,970	Entladung	2728	$9{,}40.10^{11}$

Mittel aller Ladungsversuche $E_e = 9{,}53.10^{11}$
„ „ Entladungsversuche $E_e = 9{,}43.10^{11}$
Gesamtmittel $E_e = 9{,}48.10^{11}$.

Rudolf Loës,

Leipzig-Reudnitz,
Breitkopfstrasse 7,

liefert

Hochätzungen (Buchdruckklischés)

in Zink und Kupfer — Halbton und Strich
für ein- oder mehrfarbig bei höchster Vollendung.

Kunstdruckerei.

Ateliers für Zeichnung, Lithographie und Kartographie.

LOUIS WILLE

Am Gewandhaus **Leipzig** Am Reichsgericht
Uhren- und Chronometermacher
Präcisionsregleur.
Ständig 300 Uhren aller existirenden Arten auf Lager.
Werkstatt für Neuarbeiten und Reparaturen.
Chronographen = antimagnet. Uhren.
Höchste Auszeichnungen nur eigener Arbeiten.
Goldene Medaille,
in- und ausländische Patente, Ehrendiplome.
71 amtliche Sternwartenprüfungszeugnisse I. Kl.

Platin-, Gold-, Silber-Abfälle

kauft zu höchsten Preisen
M. Broh,
Edelmetallschmelzer,
Berlin SO., Wrangelstrasse 4.
Bei Einsendung erfolgt Kasse postwendend franco!

Max Stuhl, Berlin.

Glastechnische Werkstätte,
jetzt
130 Friedrichstrasse 130
(früher Philippstr. 22).

Julius Peters, Berlin NW. 21, Thurmstr. 4.

Polarisations-Apparate
in allen Konstruktionen für wissenschaftl. u. technischen Bedarf.

Neu! *Neu!*

Calorimeter
nach Berthelot-Mahler,
verbessert nach **Dr. Kroeker**
(gesetzlich geschützt).

18. F. K. II. Flintglaskugel.

$r_i = 4{,}245$, $d = 0{,}0415$, $\varepsilon = 9{,}05$ (7,25).

	$\mathfrak{R}_1$	$\mathfrak{R}_2$	τ		α^2/β	E_e
5. VII. 1901	1500	$1{,}84.10^{-5}$	0,974	Ladung	458	$6{,}91.10^{11}$
5. VII. 1901	1500	$1{,}84.10^{-5}$	0,974	Entladung	455	$6{,}87.10^{11}$

Gesamtmittel $E_e = 6.89 . 10^{11}$.

Für den Wert der Dielektricitätsconstante 7,25 berechnet sich:

$$E_e = 8{,}57 . 10^{11}.$$

19. F. K. III. Flintglaskugel.

$r_i = 4{,}282$, $d = 0{,}036$, $\varepsilon = 8{,}76$ (7,25).

	$\mathfrak{R}_1$	$\mathfrak{R}_2$	τ		α^2/β	E_e
7. XII. 1901	2146	$1{,}823.10^{-5}$	0,969	Ladung	245	$7{,}82.10^{11}$
7. XII. 1901	2146	$1{,}823.10^{-5}$	0,969	Entladung	245	$7{,}82.10^{11}$

Gesammtmittel $E_e = 7{,}82 . 10^{11}$.

Für den Wert von $\varepsilon = 7{,}25$ berechnet sich:

$$E_e = 9{,}44 . 10^{11}.$$

Diese aus den Elektrostrictionsversuchen sich ergebenden Werte von E_e müssen nun mit den auf andere Weise erhaltenen Werten des Elasticitätsmoduls verglichen werden.

Bestimmung der Elasticitätscoefficienten E_a und E_c.

1. *Akustische Methode* (E_a). Aus der Schwingungszahl des longitudinaltones, der Länge der *Röhren* und dem specifischen Gewicht des Glases wurde in der bekannten Weise der Elastitätscoefficient E_a berechnet. Bei den *Kugeln* war dies natürlich direct nicht möglich, jedoch waren bei der Mehrzahl derselben — bis auf die Kugel aus böhmischem Glase — Röhren aus derselben Glassorte vorhanden, sodass man hieraus wenigens einen Anhalt für die Grösse von E_a erhielt. Die Resultate der Bestimmung sind in der Tab. II am Ende dieses Abschnittes (p. 1253) in der letzten Columne unter E_a gegeben.

2. *Bestimmung durch Compression* (E_c). Es wurde der Druck im Innern des Gefässes verändert und die Zunahme bez. Abnahme des inneren Volumens an der Capillare beobachtet. Offenbar ist diese Bestimmung der Eigenart der Elektrostriction viel mehr angepasst, wie die akustische Bestimmung, anderer-

PARIS 1900
GRAND PRIX

Illustrirte Preislisten gratis.

Präcisions-Reisszeuge

Astronomische Uhren.
Compensationspendel.

Clemens Riefler
Fabrik mathemat. Instrumente
Nesselwang c. **München.**
Gegründet 1845.

Physikalisch-mechanisches Institut
von **Prof. Dr. M. Th. Edelmann** in **München.**
Präcisions-Messapparate im Bereiche von Elektrizität, Erdmagnetismus, Elektrotechnik etc.
(Preisverzeichniss, reich illustrirt, gratis.)

Otto Wolff, Werkstatt für elektrische Messinstrumente.
Berlin W., Carlsbad 15.

Specialität seit 1890:
Präcisions-Widerstände a. Manganin
nach der Methode
der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.
(Vergl. Zeitschrift für Instrumentenkunde, Juli 1890, Januar 1890, Nov.-Dezember 1888.)

Normal-Widerstände von 0,001—10000 Ohm. — **Präzisions-Widerstände** von 1—0,0001 Ohm zur Petroleum- oder Luftkühlung, für Stromstärken bis 3000 Amp. — **Einzelstäbe, Rheostatische Brücken, Thomson'sche Doppelbrücke** für alle Messbereiche, mit Stöpsel oder Kurbelschaltung, in jeder gewünschten Ausführung. — **Kompensations-Apparate** für genaue Spannungsmessung in 6 Modellen. — **Normal-Elemente**, beglaubigt von der Physik.-Techn. Reichsanstalt. — Sämtliche Widerstände auf Wunsch als Präzisionswiderstände beglaubigt. — Verkaufslager von Manganin-Draht und -Blech von der Isabellenhütte in Dillenburg.

— *Illustrierte Preisliste.* —

Günther & Tegetmeyer.
Werkstatt für Präcisions-Mechanik
Braunschweig.

Wasserstrahl-Duplicatoren, Actinometer, Quadrantenelectrometer, Electroscope mit Natriumtrocknung (D.R.G.M.), Apparate zur Messung der Electricitätszerstreuung in der Luft, etc. nach **Elster** und **Geitel.**

Registrir-Electroscope nach **Birkeland** (konstruirt für den Gebrauch bei der norwegischen Nordlicht-Expedition 1899).

Phototheodolite für meteorologische Zwecke nach **Koppe.**

Ablesefernrohre.

Der Ueber- bez. Unterdruck im Innern des Gefässes gegener dem Atmosphärendruck wurde an einem Wassermanoter abgelesen. Die Volumenänderung wurde wie oben bei · Elektrostriction an der Capillare beobachtet (β_b). Für die mpression des Wassers im Innern muss eine Correction (β_w) ;ebracht werden und der an dem Wassermanometer abesene Druck musste für die Niveauänderungen des Standes · Flüssigkeitssäule in der Capillare corrigirt werden. In cher Art diese beiden Correctionen eingeführt wurden, wird ı am besten aus den sogleich zu besprechenden Beispielen eben.

Thüringer Kugel. Nr. 2. Th. K.

Ueberdruck.

Wassermanometer (M)	Mikroskop (β_b)	β_b / M	
15,95 − 11,4 = 4,55 cm	51,0 − 73,5 = 22,5	4,95	5,06
18,40 − 9,0 = 9,40 „	6,0 − 54,7 = 48,7	5,17	

Unterdruck.

17,95 − 9,45 = 8,50 cm	98,0 − 54,0 = 44,0	5,17	5,14
18,30 − 9,20 = 9,10 „	55,6 − 9,0 = 46,5	5,12	

Wir erhalten also im Mittel aus den Versuchen bei Ueberıck und bei Unterdruck eine Veränderung des Standes der üssigkeitssäule von 5,10 Ocularscalenteilen für 1 cm Wasser.

153 Scalenteile der Ocularteilung sind gleich 1 cm, somit der Druck von 5,10 Scalenteilen Aether gleich

$$\frac{5{,}10 \,.\, 0{,}71}{153} = 0{,}024 \text{ cm Wasser.}$$

)mnach haben wir nicht 1 cm Wasserdruck, sondern nur)76 cm.[1]) Um dies in absolutem Maass zu erhalten, muss mit g und der Dichtigkeit des Wassers bei 18° multiplicirt rden. Demnach

$$p_i = 0{,}976 \,.\, 981{,}2 \,.\, 0{,}9987 = 956 \,.\, \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2}.$$

n die Compression des Wassers zu erhalten, benutzen wir) Zahl von Pagliani und Vincentini[2]), welche für 0° C. 17 . 10^{-5} für die Compressibilität bei 1 Atm. Ueberdruck

1) Dies ist gleichzeitig der Betrag des oben bei der Elektrostriction ähnten „Correctionsfactors für Compression" τ.

2) S. Pagliani u. G. Vincentini, Rend. Reale Accad. dei Lincei 777. 1889; Beibl. 14. p. 94. 1890.

Alt, Eberhardt & Jäger,

Ilmenau (Thüringen).

Eigene Hohlglashütte, Lampenbläserei, Glasschleiferei, Holzwaarenfabrik, Mechan. Werkstatt, Schriftmalerei u. Emaillir-Anstalt.

Glas-Apparate,
Instrumente und Utensilien
in bekannter **bester** Ausführung
für alle Gebiete der Chemie, Elektrochemie, Physik, Wissenschaft und Technik.

Chemische Thermometer
für niedrigste und höchste Temperaturen.

Normal-Aräometer
für alle speciellen Flüssigkeiten in feinster **Herstellung.**

Geaichte chemische Messgeräthe K. K. N. Aichungscommission etc.

Glasröhren und Stäbe
in den verschiedensten Formen für alle Zwecke.

Einrichtungen von Laboratorien
für höhere Lehranstalten, Universitäten, Schulen, Fabriklaboratorien der chemischen Grossbetriebe.

Eigenes chemisches Laboratorium
Specialitäten auf Wunsch.

Fabrik-Ⓖ-Marke.

Emil Gundelach, Gehlberg i. Thüringen.

Glashütte mit Regenerativ-Gasofen. ❀ **Glasbläserei** mit eigener Gasanstalt.

Schleiferei. Tischlerei. Dampfbetrieb.

Röhren, Kolben, Bechergläser, Kochflaschen etc. aus Glas von hohem Widerstand gegen chemische Agentien und gegen Temperaturwechsel.

Sämmtliche Glasapparate und Instrumente für wissenschaftlichen und technischen Gebrauch.

Doppelwandige Fläschen nach Dewar für flüssige Luft, versilbert und unversilbert.

Elektrische Vacuumröhren nach *Geissler, Crookes, Hittorf, Tesla, Moore* etc.,

speciell:

Röntgenröhren von hervorragender Qualität.

(Röntgenröhren für Wehnelt-Unterbrecher, D.R.P. No. 139480, Röntgenröhren mit Regenerativvorrichtung, D.R.P. No. 160286).

Bis jetzt wurden über dreitausend Stück Röntgenröhren geliefert.

Die Firma besteht seit 1858.

Tabelle II.

Nr.	Bezeichnung	r_i	d	l	p_i	β_b	β_w	β_c	$\Re_2$	E_c	E_a
1	Th. R.	1,351	0,106	144,7	920	13,06	7,13	5,93	$5{,}54 \cdot 10^{-6}$	$6{,}57 \cdot 10^{11}$	$6{,}75 \cdot 10^{11}$
2	Th. K.	5,338	0,095	—	956	5,10	1,70	3,40	$1{,}823 \cdot 10^{-5}$	$6{,}35 \cdot 10^{11}$	$6{,}75 \cdot 10^{11}$
3	Ph. R.	1,846	0,124	140,3	872	23,8	12,2	11,6	$5{,}54 \cdot 10^{-6}$	$6{,}70 \cdot 10^{11}$	$6{,}47 \cdot 10^{11}$
4	Ph. K.	6,803	0,127	—	936	10,0	3,45	6,55	$1{,}823 \cdot 10^{-5}$	$6{,}69 \cdot 10^{11}$	$6{,}47 \cdot 10^{11}$
5	It. R.	0,681	0,066	52,2	971	2,00	1,243	0,757	$3{,}07 \cdot 10^{-6}$	$7{,}35 \cdot 10^{11}$	$7{,}11 \cdot 10^{11}$
6	B. K.	3,496	0,062	—	942	8,51	2,63	5,88	$3{,}27 \cdot 10^{-6}$	$5{,}96 \cdot 10^{11}$	—
7	Bl. R. I	1,126	0,0815	125,8	968	2,525	1,36	1,165	$1{,}84 \cdot 10^{-5}$	$6{,}90 \cdot 10^{11}$	$7{,}45 \cdot 10^{11}$
8	Bl. R. II	1,121	0,0693	128,9	942	8,54	4,20	4,34	$5{,}89 \cdot 10^{-6}$	$6{,}65 \cdot 10^{11}$	$7{,}44 \cdot 10^{11}$
9	477m R. I	1,160	0,078	119,0	966	2,58	1,38	1,20	$1{,}823 \cdot 10^{-5}$	$7{,}19 \cdot 10^{11}$	$7{,}42 \cdot 10^{11}$
10	477m R. II	1,189	0,075	120,1	942	8,91	4,41	4,50	$5{,}89 \cdot 10^{-6}$	$6{,}66 \cdot 10^{11}$	$7{,}21 \cdot 10^{11}$
11	D. F. R. I	1,524	0,120	88,0	930	10,04	5,28	4,76	$5{,}89 \cdot 10^{-6}$	$6{,}04 \cdot 10^{11}$	$6{,}19 \cdot 10^{11}$
12	D. F. R. II	1,487	0,1447	143,4	912	14,95	8,00	6,95	$5{,}89 \cdot 10^{-6}$	$5{,}13 \cdot 10^{11}$	$5{,}58 \cdot 10^{11}$
13	D. F. R. III	1,531	0,0953	140,3	951 893	6,54 19,15	2,76 8,12	3,78 11,03	$1{,}84 \cdot 10^{-5}$ $5{,}89 \cdot 10^{-6}$	$5{,}00 \cdot 10^{11}$ $5{,}03 \cdot 10^{11}$	$5{,}49 \cdot 10^{11}$
14	M. F. R.	1,180	0,31	128,0	926	11,45	8,94	2,50	$3{,}07 \cdot 10^{-6}$	$6{,}40 \cdot 10^{11}$	$7{,}77 \cdot 10^{11}$
15	L. F. R. I	1,270	0,111	144,1	962	3,95	1,99	2,06	$1{,}823 \cdot 10^{-5}$	$4{,}78 \cdot 10^{11}$	$5{,}97 \cdot 10^{11}$
16	L. F. R. II	1,103	0,141	144,5	952	7,53	4,61	2,92	$5{,}89 \cdot 10^{-6}$	$5{,}48 \cdot 10^{11}$	$6{,}20 \cdot 10^{11}$
17	F. K. I	4,166	0,0584	—	962	4,33	0,80	3,53	$1{,}823 \cdot 10^{-6}$	$3{,}87 \cdot 10^{11}$	$5{,}22 \cdot 10^{11}$
18	F. K. II	4,245	0,0415	—	955	5,63	0,85	4,78	$1{,}823 \cdot 10^{-6}$	$4{,}35 \cdot 10^{11}$	$5{,}22 \cdot 10^{11}$
19	F. K. III	4,282	0,036	—	950	6,31	0,87	5,44	$1{,}823 \cdot 10^{-6}$	$4{,}59 \cdot 10^{11}$	$5{,}22 \cdot 10^{11}$

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

LEHRBUCH
DER
EXPERIMENTALPHYSIK

von

E. von Lommel,
weil. Professor an der Universität München.

Achte und neunte vermehrte Auflage.

Durchgesehen von

Prof. **W. König.**

XII, 590 Seiten 8°, mit 420 Fig., Porträt und Spektraltafel. 1902.

Preis M. 6.40; geb. M. 7.20.

Aus dem Vorwort: Nachdem die siebente Auflage, unter Berücksichtigung der raschen Folge der letzten Auflagen, als unveränderter Abdruck der sechsten, erschienen war, habe ich bei der nunmehr herauszugebenden neuen Doppelauflage dem Wunsch nach einer Anpassung des Werkes an den jetzigen Standpunkt der Physik wieder durch eine Reihe weiterer Zusätze und Änderungen entsprechen zu müssen geglaubt. So ist, abgesehen von kleineren Änderungen, der Abschnitt über Elektricität und besonders derjenige über elektrische Ströme an vielen Stellen umgearbeitet und durch neue Artikel (über Röntgen- und Becquerelstrahlen, über das sprechende Licht, über elektrische Schwingungen) vervollständigt worden. In den Abschnitte „Licht" ist ein Artikel über die neuen Strahlungsgesetze eingefügt und der Artikel „Farbenempfindung" neu redigirt worden; dagegen sind die Artikel über Irradiation und über pseudoskopische Erscheinungen als außerhalb der Experimentalphysik liegend, fortgelassen worden. Eine Reihe neuer Abbildungen wurde dem Buche eingefügt; auch sind manche der älteren Abbildungen erneuert worden.

Naturw. Rundschau: Die neue Auflage dieses Lehrbuches, dessen rasches Erscheinen für die Brauchbarkeit und große Beliebtheit des Werkes ein beredtes Zeugnis ablegt, enthält mehrere Zusätze und Änderungen. So sind in den Abschnitt über Elektricität und Licht die Artikel über Röntgen- und Becquerelstrahlen, über das sprechende Licht, über elektrische Schwingungen bezw. über die neuen Strahlungsgesetze, über Farbenempfindung theils neu eingefügt, theils neu bearbeitet worden. Auch die Zahl der Abbildungen wurde vermehrt. P. B.

Elektrotechn. Zeitschrift. 1902. Nr. 8. Bereits bei Besprechung der vorigen Auflage haben wir dargethan, daß die Vorzüge dieses Werkes hervorragende sind. (S. diese Zeitschrift V, 130.) Es erübrigt daher lediglich, wenn wir unseren Lesern aus dem Erscheinen der neuen, welche durch eine Anzahl neuer Artikel über Röntgen- und Becquerelstrahlen, über die sprechende Licht, über elektrische Schwingungen, über die neuen Strahlungsgesetze u. s. w.) vervollst. wurde, Kenntnis geben.

Die Lamé'schen Gleichungen ergeben für diese beiden Fälle die Volumenveränderung von gleicher Grösse und zwar wird:

$$E_c = \frac{2{,}1\, r_i^3 \pi p_i}{d(\Delta v + \Delta v')} \left\{ l \left(1 + \frac{3\,d}{2\,r_i}\right) + \frac{1{,}6}{2{,}1} r_i \left(1 + \frac{2\,d}{r_i}\right) \right\}.$$

Der Versuch bei äusserem Druck ergab:

$\Delta v + \Delta v' = 3{,}75.10^{-5}$ bei $p_a = 910$ oder $E_c = 4.85.10^{11}$.

Der Versuch bei Ueberdruck innen ergab:

$\Delta v + \Delta v' = 3{,}67.10^{-5}$ bei $p_i = 930$ oder $E_c = 5{,}06.10^{11}$.

Im Mittel also $E_c = 4{,}95.10^{11}$ gegen $4{,}78.10^{11}$ bei dem früheren Versuch. Also eine Zunahme um 3,5 Proc., die die hier ziemlich grossen Beobachtungsfehler kaum übersteigt und jedenfalls nicht ausreicht, um die Abweichung zwischen E_c und E_a zu erklären.

Eine Vermehrung des inneren Druckes hat stets die Tendenz, *Abweichungen der Form* der Gefässe von der genauen Kugel- oder Cylindergestalt zu vermindern und dadurch das Volumen in höherem Maasse zu vermehren, als es durch die elastische Ausdehnung allein geschehen würde. Die Röhren waren alle nicht ganz genau gerade und die Kugeln nicht ganz genau kugelförmig. Um zu untersuchen, wie viel Einfluss diese Fehlerquelle haben kann, wurde die Thüringer Röhre (Nr. 1, Th. R.) vor der Lampe gekrümmt, sodass die Verbindungslinie ihrer Enden in der Mitte um 6,4 cm von der Röhrenaxe abstand bei einer Länge $l = 144{,}7$ cm. E_c ergab ich zu $6{,}1.10^{11}$, also um ca. 8 Proc. kleiner. Die Abweichungen der benutzten Röhren von der genau cylindrischen Gestalt waren jedoch sehr viel geringer, sodass die dadurch verursachten Fehler auch nur sehr gering sein können.

Es ist unzweifelhaft, dass die genannten Fehlerquellen — ungleiche Wandstärke, kleine Luftbläschen, Abweichungen von der Kugel- bez. Cylinderform — alle dahin gerichtet sind, E_c zu verkleinern, sodass geringe Abweichungen von E_c gegenüber E_a nicht auffallen dürfen. Auf keinen Fall lassen sich jedoch die grossen Differenzen bei den Röhren Nr. 8 und Nr. 14—16 auf diese Weise allein erklären, und es wäre sehr auffallend, dass gerade bei den Röhren und Kugeln aus Thüringer Glas ihr Einfluss nicht hervortreten sollte. Diese Frage bedarf jedenfalls einer eingehenden experimentellen Untersuchung.

Lambrecht's Normal-Quecksilber-Barometer

hat eine Anzahl wesentlicher Unterscheidungsmerkmale anderen derartigen Instrumenten gegenüber, die es zu einem

Normal-Instrument

machen, welches jeder Besitzer selbst auf seine Genauigkeit prüfen kann. Ausser diesem gibt es kein bis auf $^1/_{10}$ mm genau zeigendes Barometer, welches

in völlig gebrauchsfähigem Zustande

per Post, Bahn und Schiff unter Garantie der guten Überkunft zu versenden ist.

Lambrecht's neuester Taupunktzeiger.

Modell 1902.

Zum direkten Ablesen der absoluten Feuchtigkeit. Denkbar einfachste Konstruktion. Ein Präzisions-Instrument ersten Ranges zur Voraussbestimmung von Nachtfrost, Gewitter und Hagelwetter.

Wilh. Lambrecht

Gegründet 1850.

Göttingen (Georgia Augusta).

Inhaber des Ordens für Kunst und Wissenschaft, der grossen goldenen und verschiedener anderer Staatsmedaillen,

Erstklassige Gutachten von europäischen Autoritäten zu Diensten.

Vertreter an allen grösseren Plätzen des In- und Auslandes.

Für die Schweiz, Italien und die österreich. Alpenländer: C. A. Ulbrich & Co. in Zürich.

Interessenten erhalten bei Berufung auf diese Anzeige Illustrierte Preislisten etc. gratis.

E_e ist beinahe bei allen Röhren und Kugeln grösser als E_a und E_c. Jedoch sind auch hier Unterschiede vorhanden, die offenbar mit dem Glasmaterial im Zusammenhang stehen. Bei den Thüringer Glassorten und dem böhmischen Glase Nr. 1—6 ist die Differenz sehr gering, bei der italienischen Röhre sind E_a, E_c und E_e sogar kaum merklich verschieden und auch die grösste Differenz — bei der Thüringer Röhre Nr. 1 — beträgt nur ca. 20 Proc.

Sehr viel grösser sind die Differenzen bei allen übrigen Glassorten, und zwar scheinen sie mit dem specifischen Gewicht zu wachsen; während bei dem leichten Jenenser blauen Geräteglas (Nr. 7 und 8) und bei dem leichten Ehrenfelder Flintglas (Nr. 11) E_e nur etwa 30—40 Proc. grösser ist als E_c, erreicht E_e bei dem schweren Ehrenfelder Glase Nr. 12 und Nr. 13, und bei dem Londoner Flintglas (Nr. 15) und Nr. 16) annähernd den doppelten Wert von E_c.

Unsere Resultate stimmen qualitativ gut mit denjenigen von Quincke überein. Hingegen stehen sie durchaus im Widerspruch mit denen von Cantone, was auf die niedrigen Werte der von ihm gefundenen Dielektricitätsconstanten zurückzuführen sein dürfte.

Erklärungsversuche.

Es fragt sich, ob irgend eine Erklärung für dieses auffällige Verhalten des Glases bei der Elektrostriction zu finden ist. Zunächst könnten die unvermeidlichen Abweichungen der Form der Condensatoren von der genauen Kugelschale oder zylindrischen Röhre eine Rolle spielen. Obgleich möglichst gute Kugeln und Röhren ausgesucht wurden, so war, wie schon oben erwähnt, die Wandstärke besonders bei den Kugeln nicht überall gleich, die Röhren zeigten mehrfach leichte Krümmungen und ihr Durchschnitt war nicht genau kreisförmig, sondern etwas ellipstisch.

Die Dicke der Wand kommt in unseren Formeln für die Elektrostriction überhaupt nur in einem Correctionsglas vor; sie kann nur indirect von Einfluss sein, indem bei ungleicher Dicke sich die Dielektricitätsconstante zu gross ergiebt. Ein zu grosser Wert der Dielektricitätsconstanten be-

dingt aber einen zu kleinen Wert von E_e, mithin kann der zu grosse Wert von E_e hierin nicht seinen Grund haben.

Eine Krümmung der Röhre kann insofern Fehler verursachen, als die Krümmung durch die Elektrostriction vermehrt wird, was Quincke beobachtet und zur Construction seines Elektrometers benutzt hat. Eine Vermehrung der Krümmung vermindert das innere Volumen der Röhre, dadurch wird Δv zu klein und E_e *zu gross.* Bei der Compression hingegen wird die Röhre durch Vermehrung des Innendruckes gerader, das Volumen wird grösser und E_e *zu klein.*

Um die Grösse dieser Wirkung festzustellen, wurde die Thüringer Röhre (Nr. 1. Th. R.), wie oben erwähnt, vor der Lampe krumm gebogen, sodass der Abstand der Mitte von der Verbindungslinie der Enden 6,4 cm betrug, bei einer Länge von 144 cm. Hierdurch vergrösserte sich der Wert von E_e von 7,92 auf $8{,}62.10^{11}$, also um 9 Proc., der Wert von E_c verminderte sich wie erwähnt von 6,57 auf $6{,}1.10^{11}$, also um 8 Proc.

Demnach lässt sich allerdings eine Wirkung der Krümmung nachweisen; da jedoch die Krümmung der benutzten Röhren auch nicht annähernd die obige erreichte, so kann hierin ebenfalls keine Erklärung gefunden werden. Dasselbe gilt von den anderen geringen Abweichungen von der cylindrischen bez. sphärischen Form. Wenn hierin der Grund liege, so wäre es nicht erklärlich, warum bei verschiedenen Röhren aus der gleichen Glassorte im allgemeinen übereinstimmende Resultate erzielt wurden, und dass sämtliche Flintglasröhren, die durchaus nicht schlechter geformt waren, wie die aus dem Thüringer Glas, sehr viel erheblichere Abweichungen zeigen.

Quincke führt als möglichen Grund der Erscheinung *innere Spannungen im Glase* an. Es wurde, um dies zu untersuchen, die Flintglaskugel III, die einen sehr hohen Wert von E_e $7{,}82.10^{11}$ bez. 9,44 gegenüber $E_c = 4{,}59$ und $E_a = 5{,}22$ besitzt, mehrere Tage auf 400° C. erhitzt und sehr langsam abgekühlt. Es zeigte sich zunächst eine geringe Verminderung von E_e um wenige Procent, die nach einigen Tagen wieder verschwunden war; eine nochmalige Erwärmung und Abkühlung hatten ebenfalls keinen Einfluss.

Es könnte nun noch eine *thatsächliche Aenderung des Elasticitätsmoduls* durch die elektrische Ladung eintreten, ob-

ich es an sich unwahrscheinlich ist, dass diese Aenderung abhängig von der Höhe des Potentiales sein sollte.

Wäre eine solche Aenderung vorhanden, so müsste der mpressionsversuch bei geladener Röhre wesentlich kleinere lumenänderungen für gleiche Druckänderung ergeben, als i ungeladener. Bei der Flintglasröhre L. F. R. II z. B. r die Hälfte. Bei stärkerer Compression musste im Moment r Ladung eine Verkleinerung des Volumens eintreten, an elle einer Vergrösserung, da die Verminderung der Com- ession infolge des grösseren Elasticitätsmoduls die Ver- ehrung des Volumens infolge der Elektrostriction überwiegen isste.

Nichts Derartiges zeigte sich bei unseren Versuchen. Es gab sich bei geladener wie ungeladener Röhre derselbe Wert n E_c, und es trat bei Ladung der comprimirten Röhre die- lbe Volumenvermehrung ein, wie bei der nicht comprimirten.

Es scheint nichts übrig zu bleiben, als entweder wie antone und Sacerdote es thun, eine besondere Wirkung s elektrischen Feldes auf die moleculare Beschaffenheit des ases anzunehmen, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen i jene, also einen ähnlichen Vorgang, wie er im magnetischen ilde bei Nickel in dem einen Sinne, bei Eisen im anderen ine stattfindet. Oder es müssen die elastischen Verhältnisse dem gezogenen und geblasenen Glase durchaus anders gen, als in der Theorie vorausgesetzt ist. Die Abweichung ischen dem auf akustischem Wege gefundenen Wert des asticitätsmoduls von dem durch die Compressionsversuche naltenen, scheint hierfür zu sprechen. Um so auffallender t es, dass die Werte E_c und E_e von E_a nach verschiedener ichtung abweichen und dass gerade diejenigen Röhren, bei elchen E_c wesentlich kleiner ist als E_a ein besonders hohes E_e igen.

Kurz zusammengestellt sind unsere Resultalte folgende:

1. Die durch Elektrostriction bewirkte Vergrösserung des neren Volumens von Kugel- und Cylindercondensatoren ist n allgemeinen *kleiner,* als sie nach dem akustisch oder durch ompression bestimmten Werte des Elasticitätscoefficienten sein üsste. Diese Differenz hängt von der Glassorte ab, sie ist n grössten bei Flintglas, am kleinsten bei Thüringer Glas.

17. *Neue, nach der Capillarwellenmethode ausgeführte Bestimmungen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten; von Leo Grunmach.*

[Aus den „Wissenschaftl. Abhandl. d. Kais. Normal-Aichungs-Commission zu Berlin" auszugsweise mitgeteilt vom Verfasser.[1])]

1. Bei den Capillaritätsuntersuchungen, welche in den letzten iden Decennien von der Normal-Aichungs-Commission im Anhluss an ihre aräometrischen Fundamentalversuche ausgeführt orden sind, um bei der Feststellung der deutschen Urnormale r Aräometer die von den Capillaritätserscheinungen herhrenden Unsicherheiten in aller Strenge zu berücksichtigen, ır ausschliesslich die Steighöhenmethode zur Anwendung gemmen, bei welcher die Capillarconstante einer Flüssigkeit stimmt wird aus der Höhe, bis zu welcher sie in einer ıpillarröhre von bekannter Weite ansteigt.

Wegen der erhöhten Bedeutung, welche die sichere Kenntıs der Capillarconstanten in neuerer Zeit infolge der Unterchungen von van der Waals, von Eötvös, Ramsay und ıields u. a. für die Molecularphysik gewonnen hat, erschien wünschenswert und wichtig, noch eine zweite Messungsethode zur Anwendung zu bringen, welche unabhängig von ler Annahme über die Grösse des Randwinkels und unhängig von der Natur und der Benetzungsart der Gefässınde überdies auch noch da mit Erfolg anwendbar zu sein hien, wo die Steighöhenmethode fast oder ganz versagt, mlich, wenn es sich um die Untersuchung zäherer Flüssigiten, wie concentrirterer Zuckerlösungen, concentrirterer ycerin- oder Schwefelsäuremischungen etc. handelt. Als lche Methode erschien die Capillarwellenmethode besonders eignet, bei welcher die Capillarconstante einer Flüssigkeit stimmt wird aus der Wellenlänge der Capillarwellen, die f der Flüssigkeitsoberfläche durch Schwingungen bekannter

1) L. Grunmach, Wissenschaftl. Abhandl. d. Kais. Normal-Aichungsmmission, III. Heft. p. 101—198. Berlin 1902.

der gemeinsamen Wirkung der Schwere und der Oberflächenspannung erzeugt werden können, eine Beziehung abgeleitet zwischen ihrer Fortpflanzungsgeschwindigkeit und ihrer Wellenlänge, welche lautet:

$$v^2 = n^2 \lambda^2 = g \frac{\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\alpha}{\sigma}.$$

Hierin bedeuten v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in cm/sec, g die Beschleunigung infolge der Schwere in cm/sec², n die Schwingungszahl in der Secunde, λ die Wellenlänge in Centimetern, σ die Dichte und α die Oberflächenspannung der Flüssigkeit.

Hieraus erhält man als allgemeine Gleichung für die Oberflächenspannung

(1) $$\alpha = \frac{1}{2\pi} \sigma n^2 \lambda^3 - \frac{g \lambda^2 \sigma}{4\pi^2} \text{ dynen/cm,}$$

bez.

$$\alpha = \frac{1}{2\pi g} \sigma n^2 \lambda^3 - \frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} \text{ gramm/cm.}$$

Um eine Vorstellung von dem Einflusse und der Grösse des von der Schwere herrührenden Correctionsgliedes $\lambda^2 \sigma / 4\pi^2$, welches bei Anwendung von Stimmgabeln sehr hoher Schwingungszahl zu vernachlässigen ist, zu gewinnen, seien einige numerische Werte desselben in g/cm, wie sie sich für die benutzten beiden Stimmgabeln von 157 und 253 Schwingungen pro Secunde für Quecksilber, Wasser und Alkohol ergeben, hier mitgeteilt:

Quecksilber $\sigma = 13{,}552$	Wasser $\sigma = 0{,}999$	Alkohol $\sigma = 0{,}796$
für λ [1]) $= 0{,}209$ cm ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0{,}0150$ g/cm,	für $\lambda = 0{,}272$ cm ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0{,}0019$ g/cm,	für $\lambda = 0{,}186$ cm ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0{,}0007$ g/cm,
für $\lambda = 0{,}200$ cm ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0{,}0137$ g/cm,		
für $\lambda = 0{,}154$ cm ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0{,}0081$ g/cm,		
für $\lambda = 0{,}143$ cm ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0{,}0070$ g/cm	für $\lambda = 0{,}193$ cm ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0{,}0009$ g/cm	für $\lambda = 0{,}138$ cm ist $\frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2} = 0{,}0004$ g/cm

1) Diese Werte von λ entsprechen den beobachteten Grenzwerten der Wellenlängen.

Da in der Gleichung für die Oberflächenspannung die Schwingungsanzahl in der zweiten und die Wellenlänge in der dritten Potenz vorkommt, so hat eine Unsicherheit in der Bestimmung dieser beiden Grössen eine zweimal bez. dreimal so grosse Unsicherheit in der Bestimmung der Oberflächenspannung zur Folge. Um numerisch den Einfluss festzustellen, welchen die Unsicherheit in der Kenntnis der Schwingungsanzahl bez. der Wellenlänge oder der Dichte der zu untersuchenden Flüssigkeit auf die Genauigkeit der Bestimmung ihrer Oberflächenspannung hat, differentiire man Gleichung (1) der Reihe nach partiell nach n bez. nach λ und nach σ. Man erhält alsdann unter der Annahme, dass die Unsicherheit in der Bestimmung von n eine Schwingung in der Secunde, in der Bestimmung von λ 0,01 mm und in der Bestimmung von σ eine Einheit der dritten Decimale betrage, dass *bei Anwendung einer Stimmgabel von 157 Schwingungen in der Secunde* die Genauigkeit der Bestimmung der Oberflächenspannung beeinflusst wird durch

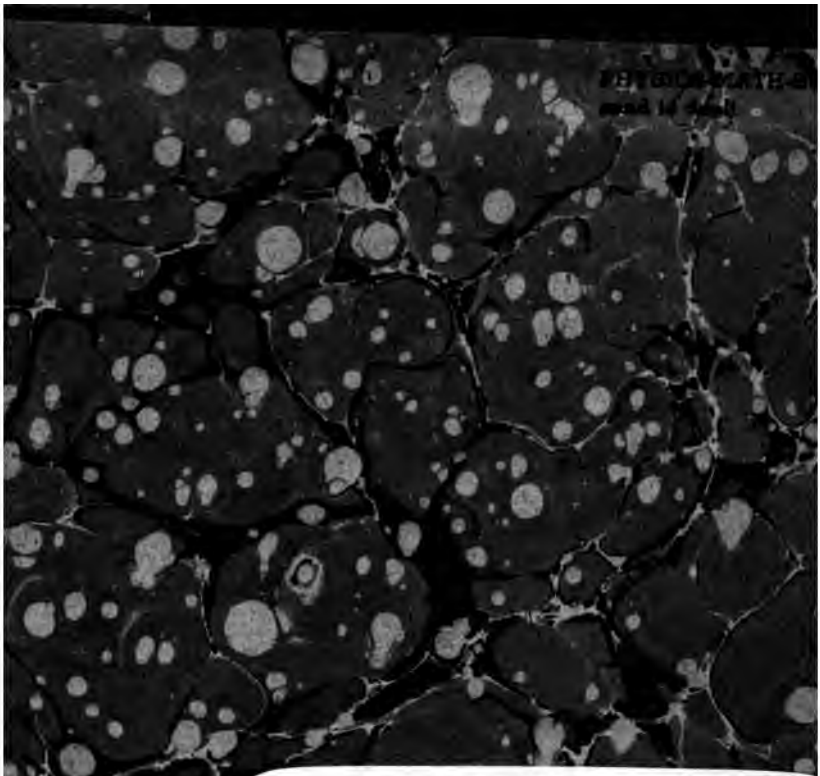
	bei Quecksilber,	bei Wasser
einen Fehler von $\partial n = 1$	um etwa 1,3 Proc.	um etwa 1,3 Proc.
„ „ „ $\partial \lambda = 0{,}01$ mm	„ „ 1,4 „	„ „ 1,1 „
„ „ „ $\partial \sigma = 0{,}001$	„ „ 0,01 „	„ „ 0,1 „ ,

und dass *bei Anwendung einer Stimmgabel von 253 Schwingungen in der Secunde* die Genauigkeit der Bestimmung der Oberflächenspannung beeinflusst wird durch

	bei Quecksilber,	bei Wasser
einen Fehler von $\partial n = 1$	um etwa 0,8 Proc.	um etwa 0,8 Proc.
„ „ „ $\partial \lambda = 0{,}01$ mm	„ „ 2,0 „	„ „ 1,5 „
„ „ „ $\partial \sigma = 0{,}001$	„ „ 0,01 „	„ „ 0,1 „

Man erkennt hieraus, dass die Genauigkeit der Bestimmung der Oberflächenspannung vorzugsweise von der Sicherheit abhängig ist, mit welcher die Schwingungsanzahl der erregenden Stimmgabel bekannt ist, und von der Genauigkeit, mit welcher die Wellenlänge der Capillarwellen gemessen werden kann.

3. Die Hauptanforderung, welche man an eine Stimmgabel zur Erzeugung bequem und sicher messbarer Capillarwellen zu stellen hat, ist die, dass ihr Ton ein starker und *möglichst*



STANFORD UNIVERSITY LIBRARY
Stanford, California

PHYSICS

5305
A613
V.9
1902

und a_1 mittels des am oberen Ende des Stimmgabelhalters befindlichen Schraubengewindes T bewirkt werden.

Bei der zweiten, grösseren, mit P. T. R. II. 189 bezeichneten Stimmgabel beträgt die Länge der Zinken bis zum Sattel 24 cm, der rechteckige Querschnitt derselben hat 2,6 cm Breite und 1,2 cm Dicke, der innere Abstand der Zinken ist am unteren Ende 0,7 cm, der weiteste am Sattel

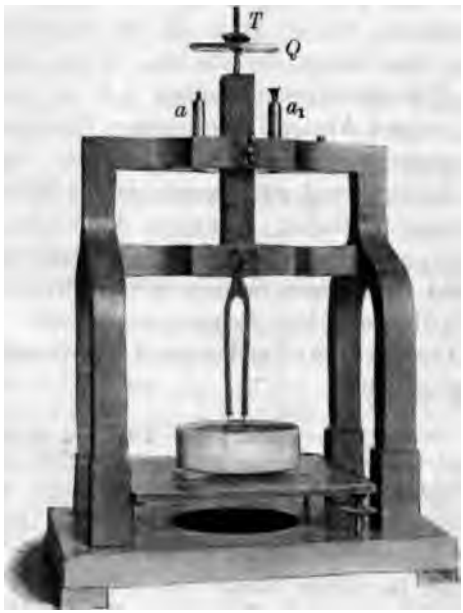


Fig. 1.

1,8 cm. Anstatt der Stahlspitzen sind in die unteren Flächen, und zwar wieder in die Mitten derselben, auf das sorgfältigste gearbeitete Platinspitzen eingeschraubt, die in einer Ebene liegen, und deren Abstand 1,8 cm beträgt. Mit ihrem Stiel ist die Gabel wieder in einen sehr starken prismatischen Halter von gleichseitig dreieckigem Querschnitt fest eingeschraubt, welcher in einem dem vorhin beschriebenen ähnlichen, nur bei weitem stärker gebauten Stativ auf- und abbewegt und befestigt werden kann. Die Verticalbewegung